ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie"

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 116 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5 u. 6

Originalabhandlungen

Seite

Holleck, L., Die analytische Bestimmung des Europiums in Gemischen seltener Erden mit Hilfe des Polarographen (mit 6 Abbildungen) . 161

Jány, J. und **Morvay, A.,** Vergleichende Versuche zur Extraktion fetthaltiger Stoffe 166

Klemen, R. und **Škerlak, T.,** Beitrag zur Maltosebestimmung nach Bertrand 169

Nicolescu, M., Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten (mit 1 Abbildung) 175

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Carbonate (R. Chandelle und H. Etienne. A. F. Kitching. A. Thiel. J. W. McBain) 183

Arsentrioxyd (N. I. Spitzin und E. I. Miller. N. S. Artamonow und S. Ch. Bachtiarowa. H. A. Bright) 184

Analytische Verwendung von Sulfin- und Seleninsäuren (F. Feigl) . 185

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Untersuchung von Fetten (K. Täufel, H. Thaler und H. Hohner. H. Schmalfuß. W. Mohr und J. Wellm. L. B. Parsons und C. O. Holmberg. L. Lompe) 185

Fortsetzung III. Umschlagseite

Die analytische Bestimmung des Europiums in Gemischen seltener Erden mit Hilfe des Polarographen.

Von

Ludwig Holleck.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

[Eingegangen am 20. Februar 1939.]

Die seltenen Erden, die gemeinsam als Oxalate aus saurer Lösung oder als Hydroxyde gefällt werden, lassen sich bekanntlich infolge der großen Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften analytisch nicht trennen. Allein beim Cer gelingt eine Scheidung von den übrigen Elementen der Erdengruppe auf Grund der Überführbarkeit dieses Elements in die vierte Wertigkeitsstufe. Zur Gehaltsbestimmung der einzelnen Erden ist man auf die optische und die Röntgen-Spektroskopie angewiesen, wobei vor allem zur quantitativen Bestimmung der letzteren der Vorzug zu geben ist. Nun zeigt es sich aber, daß das Europium — das im natürlichen Vorkommen sehr seltene Erdenelement — auch bei der röntgenspektroskopischen Bestimmung einige Schwierigkeit bietet, da mehrere der stärkeren, zur Auswertung geeigneten Linien des Europiums mit Linien anderer, häufigerer Erdenelemente zusammenfallen[1]). Dadurch wird die Empfindlichkeit des Europium-Nachweises sehr herabgesetzt. Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich das Europium in Gemischen seltener Erden nicht nur auf einfachem Wege polarographisch bestimmen läßt, sondern daß diese Bestimmungsmethode die röntgenspektroskopische auch an Empfindlichkeit des Nachweises wesentlich übertrifft.

Da sich das Europium verhältnismäßig leicht von seiner normalen dritten Wertigkeitsstufe zur zweiten reduzieren läßt und die elektrolytische Reduktion schon bei sehr edlem Potentialwert erfolgt, während das Entladungspotential des zweiwertigen Ions zu Metall erst jenseits der Entladung der Alkalimetalle liegt[2]), ist man in der Lage, diese Entladungsstufe mit Hilfe einer polarographischen Anordnung analytisch auszuwerten. In Abb. 44 (S. 162) ist die Strom-Spannungskurve, die an einer wäßrigen 0,02 m-Europiumchlorid-Lösung gemessen worden ist, wiedergegeben.

[1]) Ida Noddack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 337 (2935). — [2]) W. Noddack und A. Brukl, Angew. Chem. **50**, 362 (1937); vgl. diese Ztschrft. **113**, 128 (1938).

Die Abszissenwerte stellen die angelegte Spannung, die Ordinatenwerte die Ausschläge bei entsprechender Empfindlichkeitseinstellung des Galvanometers dar. Die zur Aufnahme der Strom-Spannungskurven benutzte Apparatur entspricht im Prinzip der üblichen polarographischen; verschiedene Abänderungen dieser gegenüber dienen nur zur

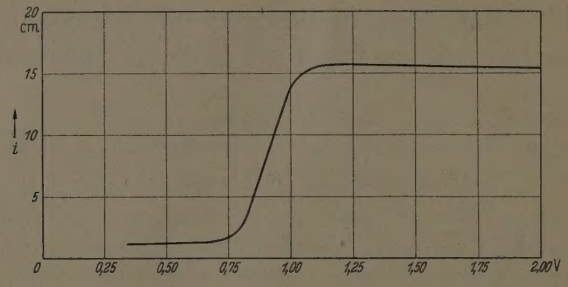

Abb. 44.
Strom-Spannungskurve einer 0,02 m-Europiumchlorid-Lösung.

Erhöhung der Meßgenauigkeit[1]). Die Charakteristika der Entladungsstufe $Eu^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Eu^{\cdot\cdot}$, Potential-Lage (im Wendepunkt des Anstiegs) und Stufenhöhe, lassen sich, wie allgemein üblich, zur qualitativen und quantitativen Bestimmung heranziehen. Als Bezugselement zur Lage- und Konzen-

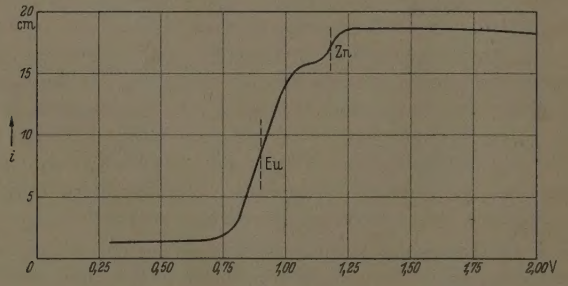

Abb. 45.
Strom-Spannungskurve einer mit Zinkchlorid (0,002 molar) versetzten 0,02 m-Europiumchlorid-Lösung.

trationsbestimmung läßt sich Zink verwenden. Durch Zusatz von Zinkchlorid zu obiger Lösung (0,02 m-Europiumchlorid-Lösung), so daß diese noch 0,002 molar an Zinkchlorid wird, erhält man die Kurve der Abb. 45.

Aus dem Abstand des Europium-Wendepunktes von dem des Zinks mit seinem bekannten Potentialwert 1,06 Volt (bezogen auf die n-Kalomel-

[1]) L. Holleck, Ztschrft. f. Elektrochem. **45**, 249 (1939).

elektrode) ergibt sich der Europiumwert zu 0,77 Volt. Die Europium-Reduktionsstufe liegt demnach wenig unedler als die Entladungsstufe des Cadmiums. Bei Vergleich der Stufenhöhen von Zink und Europium zur Konzentrationsbestimmung ist zu beachten, daß bei ersterem Element zwei Ladungen neutralisiert werden, bei letzterem eine. Bei gleicher Konzentration wird also die Europiumstufe halb so groß sein wie die Zinkstufe. Lassen sich die beiden Stufen bei der angegebenen Konzentration noch einwandfrei gegeneinander abgrenzen, so ist dies bei geringeren Europium-Konzentrationen (als Bezugskonzentration wird dann auch die des Zinks entsprechend noch kleiner gewählt) noch leichter möglich, da ja mit Konzentrationsverminderung die Stufenbreite abnimmt.

In der Regel wird es sich um die Bestimmung sehr kleiner Europium-Konzentrationen handeln, vor allem dann, wenn Europium in natürlichen Erdengemischen bestimmt werden soll. Will man sehr kleine Europiummengen nachweisen, so wird man die Lösung so weit wie möglich konzentrieren; es werden daher meist kleine Elektrolytmengen zur Messung kommen. Da es sich ferner gezeigt hat, daß zum Nachweis und zur Bestimmung des Europiums in kleinen Konzentrationen der im Elektrolyten gelöste Luftsauerstoff entfernt werden muß, wurde ein Gefäß konstruiert, das bei kleinem Elektrolytvolumen gestattet, Wasserstoff durch die Lösung zu leiten, wodurch sich der störende Sauerstoffgehalt ausreichend entfernen läßt. Da die Messung unter Wasserstoffatmosphäre erfolgt, ist auch eine Rückdiffusion von Sauerstoff vermieden.

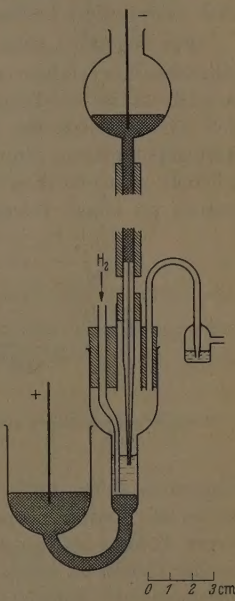

Abb. 46.
Gefäß zur Bestimmung geringer Europiummengen unter Luftausschluß.

In der Abb. 46, die diese Gefäßanordnung zeigt, sind die Quecksilberfüllungen durch gitterartiges Schraffieren, Gummidichtungen durch schräge Strichelung kenntlich gemacht. Durch den das Elektrolysengefäß oben abschließenden Gummistopfen reichen das Wasserstoff-Einleitungsrohr und die Tropfcapillare (Kathode) in die zu untersuchende Lösung. Des weiteren führt noch das Gasaustrittsrohr durch den Gummistopfen. Die Oberfläche des anodisch polarisierten Bodenquecksilbers wird durch eine ausreichende Erweiterung des Ausgleichgefäßes praktisch auf konstanter Höhe gehalten, so daß auch das Tropfen bei längerem Wasserstoffdurchleiten keine wesentliche Verminderung des Elektroden-

abstandes bewirkt. Zur Erhöhung der Bestimmungsgenauigkeit läßt sich dieses Gefäß noch in einen Thermostaten einbringen.

Eine 0,0001 m-Europiumchlorid-Lösung unter Zusatz von Lithiumchlorid als Leitsalz ergab bei entsprechendem Empfindlichstellen des Galvanometers eine polarographische Stromspannungskurve gemäß Abb. 47.

Die Entladungsstufe ist bei dieser Verdünnung noch deutlich ausgeprägt, auch kleinere Konzentrationen, etwa 3 bis 5 . 10^{-5}, lassen sich noch einwandfrei bestimmen.

Für den Wert eines Europium-Nachweises, der, wie aus den vorangehenden Kurven hervorgeht, in reinen Europiumlösungen ohne weiteres möglich ist, ist die Bestimmbarkeit in Erdengemischen maßgebend. Da sich das Potential der Europium-Reduktionsstufe gegenüber den Entladungspotentialen sämtlicher übrigen Erden durch seine edle Lage auszeichnet, so macht diese Bestimmung in Gemischen auch keine Schwierigkeiten; an einem folgenden Beispiel wird dies noch gezeigt. Stören

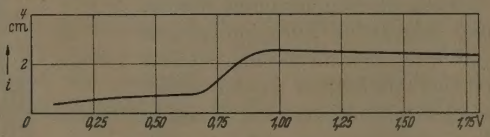

Abb. 47.

Strom-Spannungskurve einer 0,0001 m-Europiumchlorid-Lösung (mit Lithiumchlorid als Leitsalz versetzt).

können in erster Linie Schwermetalle, deren Entladungspotential edler ist als das Reduktionspotential des Europiums, so z. B. Sn, Pb, Bi, Cu; ferner könnte infolge der nahen Nachbarschaft der Cadmiumstufe ein solcher Gehalt zu einer Verwechslung mit Europium Anlaß geben. Eine vorangehende Schwefelwasserstoff-Fällung dieser Elemente ist daher geboten. Am zweckmäßigsten werden die Erden als Oxalate oder Hydroxyde gefällt und durch Lösen der Oxyde in den betreffenden Säuren (allenfalls Abdampfen des Säureüberschusses) in die gewünschten Salze übergeführt. Infolge der großen Chloridlöslichkeit (die Erdensulfate sind schwerlöslich) eignet sich dieses Salz für den Nachweis geringer Europiumgehalte in Gemischen am besten, da die Gesamterden-Konzentration entsprechend hoch gewählt werden kann. Ein Leitsalz-Zusatz wird sich in den meisten Fällen erübrigen. Entweder ist die Fremderden-Konzentration genügend groß oder bei Europium-Präparaten die Europium-Konzentration selbst ausreichend. Wo sich dennoch ein Leitsalz-Zusatz als zweckdienlich erweist, lassen sich Alkalichloride am besten verwenden.

In Abb. 48 ist die Kurve einer Erdenchlorid-Lösung wiedergegeben, deren Europiumgehalt bei einem Gesamtgehalt von 10 *mg* Erdenoxyden/*ccm* bestimmt werden sollte.

Die Europiumstufe gibt bei bekannter Galvanometerempfindlichkeit allein bereits einen Anhaltspunkt über die Höhe der Konzentration.

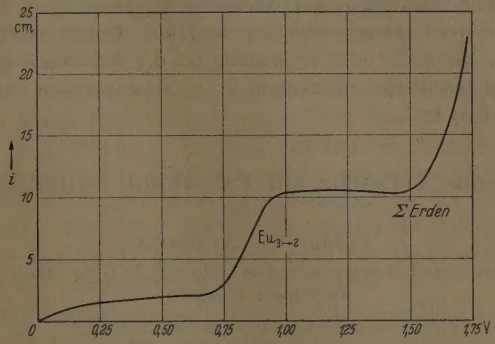

Abb. 48.

Polarographische Strom-Spannungskurve einer Lösung eines Erdenchloridgemisches.

Der bei 1,5 Volt beginnende Anstieg der Kurve kommt dem Hauptanteil an anderen Erden zu. Durch Zinkchlorid-Zusatz wurde diese Lösung 0,00021 molar an Zink-Ionen (Abb. 49).

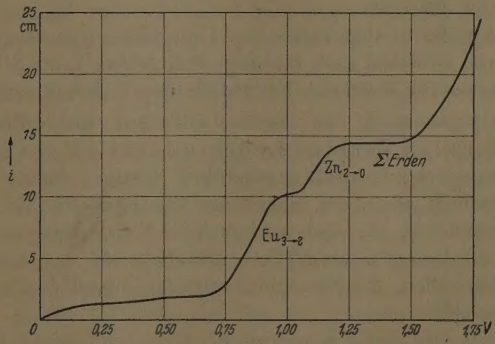

Abb. 49.

Polarographische Strom-Spannungskurve einer Lösung eines Erdenchloridgemisches (zur Gehaltsbestimmung des Europiums mit Zinkchlorid versetzt).

Aus dem Verhältnis der Stufenhöhe 8,35:4,1 folgt eine Europium-Konzentration von 0,00085 entsprechend 0,15 *mg* Eu_2O_3/*ccm*, so daß sich der Europiumgehalt in der Erdenprobe zu 1,5% errechnet. Aus der Stufenhöhe der Kurve (Abb. 49) läßt sich ohne weiteres ersehen, daß sich

auch Europiumgehalte, die um eine Zehnerpotenz niedriger sind (im vorliegenden Fall pro mille der Gesamterden), mühelos bestimmen lassen.

Durch die angeführten Beispiele wird gezeigt, daß das Europium auf polarographischem Wege auch in Erdengemischen qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Diese einfache Bestimmungsmethode übertrifft beim Europium den röntgenspektroskopischen Nachweis an Eindeutigkeit und Empfindlichkeit und die Gehaltsbestimmung an Genauigkeit. Sie bildet eine Ergänzung bei der Bestimmung der Erdenverteilung in natürlichen Vorkommen, in denen gerade das Europium besonders selten ist.

Vergleichende Versuche zur Extraktion fetthaltiger Stoffe.

Von

J. Jány und A. Morvay.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lederfabrik Gebr. Mauthner u. Co. in Ujpest (Ungarn).

[Eingegangen am 2. Februar 1939.]

Für die Bestimmung des Fettgehaltes wird eine ganze Reihe von Lösungsmitteln verwendet, die auch in offiziellen Vorschriften aufgeführt sind. Für die Auswahl des geeigneten Lösungsmittels liegen aber bis jetzt noch keine einheitlichen Grundsätze vor, und diese Frage wurde auch nach der Einführung verschiedener offizieller Untersuchungsmethoden offen gelassen.

So wird z. B. in den deutschen Untersuchungsmethoden für die Extraktion von Ölsaaten und -früchten Petroläther[1]), für Ölkuchen und Schrote[2]), ferner für Rohfette, Fettabfälle usw.[3]) Äther vorgeschrieben.

Die Fettbestimmung im Leder soll laut dem Beschluß des Internationalen Vereins Lederindustrieller Chemiker[4]) mittels Tetrachlorkohlenstoffs ausgeführt werden, indessen hat die offizielle Vorschrift gegen den eingebürgerten Gebrauch von Petroläther nichts einzuwenden[5]). Daneben wird auch die Verwendung von Schwefelkohlenstoff zugelassen[6]), wenn Fett und Schwefel nebeneinander bestimmt werden sollen. In Frankreich wird für denselben Zweck Petroläther verwendet[7]).

Für Eigelb wird stets Chloroform als Extraktionsmittel verwendet[8]) und der Fettgehalt auf dieser Basis garantiert, hauptsächlich aus dem

[1]) Wizöff, Deutsche Einheitsmethoden, S. 17 (1930). — [2]) Wizöff, Deutsche Einheitsmethoden, S. 18 (1930). — [3]) Wizöff, Deutsche Einheitsmethoden, S. 36 (1930). — [4]) L. Jablonski, Collegium 1927, S. 177. — [5]) VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1938, S. 163. — [6]) VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1938, S. 176. — [7]) P. Chambard, Cuir techn. 22, 422 (1929). — [8]) M. Auerbach, Collegium 1931, S. 396.

Grunde, weil dabei ein hoher Fettgehalt festgestellt wird, der für den Verkäufer günstig ist.

Die genannten Extraktionsmittel sind heute wohl diejenigen, die am meisten verwendet werden; das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die vergleichende Bestimmung ihrer tatsächlichen Wirkung. Wir haben zunächst die Extraktionsmittel selber untersucht und kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lassen sich leicht und bequem trocknen und durch Destillation reinigen, sind also als die am besten zugänglichen und billigsten Extraktionsmittel zu betrachten. Der Schwefelkohlenstoff läßt sich ebenfalls tadellos reinigen, wenn die Destillation mit äußerster Vorsicht unter genauer Einhaltung des Siedepunktes ausgeführt wird. Bei Äther läßt sich das mühselige Auswaschen und Trocknen mit Natrium nicht umgehen; nach der Destillation wird ein Präparat von der gewünschten Reinheit erhalten.

Die meisten Schwierigkeiten bot uns die Reinigung des Petroläthers. Den Aether petrolei puriss. des Arzneibuches versuchten wir durch wiederholte Fraktionierung mit Kugelaufsätzen zu reinigen, doch wurden stets auch höher siedende Anteile trotz der genauen Einhaltung des Siedepunktes mitgerissen. Spezielle Fraktionieraufsätze, die wahrscheinlich wirksamer sind, kamen allerdings dabei nicht zur Verwendung. Wir waren daher gezwungen, ein Originalpräparat von E. Merck, „Petroläther bis etwa 50° siedend", zu verwenden, mit dem auch sehr gute Resultate erhalten wurden. Ein ähnliches, von hochsiedenden Anteilen freies Präparat ist für die Analyse unbedingt erforderlich, weil die letzteren vom extrahierten Fett hartnäckig zurückgehalten werden und ein viel zu starkes Trocknen erforderlich machen, wodurch das Fett angegriffen wird.

Es wurden für die Versuche Eigelb, Käserinde und Chromleder verwendet. Die beiden letzteren wurden in Blättchen von nicht über 3 *mm* Kantenlänge zerschnitten und 2 Wochen im Exsiccator bei 40% relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Die Eigelbmuster wurden einer gut durchmischten Probe aus mit Kochsalz und Borsäure konserviertem Eigelb einzeln entnommen und entsprechend der offiziellen Vorschrift[1]) durch Mischen mit Sand und Trocknen für die Analyse vorbereitet.

Es wurde stets genau 5 Stunden im Soxhletapparat extrahiert (90—100 Spiele). Die Einwage betrug bei Chromleder 20 *g*, bei Eigelb 10 *g*, bei Käserinde 8 *g*.

Das erhaltene Fett wurde immer bei genau 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (2 Stunden). Es wurden mit jedem Extraktionsmittel drei Parallelbestimmungen ausgeführt, deren Mittelwerte die Tabelle I (S. 168) enthält.

[1]) VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1938, S. 251.

Tabelle I.
Die Änderung des Fettgehaltes bei Anwendung verschiedener Extraktionsmittel.

	Eigelb	Käserinde	Chromleder
Tetrachlorkohlenstoff	20,99%	40,89%	3,60%
Chloroform	21,08 „	40,82 „	3,41 „
Schwefelkohlenstoff	20,53 „	40,21 „	3,28 „
Äther	20,41 „	39,62 „	2,99 „
Petroläther	20,00 „	38,76 „	2,58 „

Danach liefert die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff die höchsten Werte; es besteht jedoch die Möglichkeit, daß dieses Ergebnis auf ein Mitlösen von Fremdstoffen zurückzuführen ist. Es wurde daher jedes extrahierte Fett als Rohfett betrachtet und entsprechend der Vorschrift der deutschen Einheitsmethoden[1]) unter Vorbehandlung mit Salzsäure auf den Gehalt an reinem Fett untersucht. Das nun ausgeätherte Fett konnte mit Recht als Reinfett angesehen werden.

Tabelle II.
Gehalt der in Tabelle I erwähnten Stoffe an reinem Fett.

	Eigelb	Käserinde	Chromleder
Tetrachlorkohlenstoff	19,83%	40,51%	3,01%
Chloroform	19,78 „	40,46 „	2,88 „
Schwefelkohlenstoff	19,37 „	39,07 „	3,03 „
Äther	19,17 „	38,71 „	2,36 „
Petroläther	18,82 „	38,64 „	2,41 „

Zieht man die Werte der Tabelle II von denjenigen der Tabelle I ab, so erhält man Zahlen, die angeben, wieviel Fremdstoffe bei der Extraktion mitgeführt worden sind.

Tabelle III.
Extrahierte Fremdstoffe.

	Eigelb	Käserinde	Chromleder	Mittel
Tetrachlorkohlenstoff	1,16%	0,38%	0,59%	0,71%
Chloroform	1,30 „	0,36 „	0,53 „	0,73 „
Schwefelkohlenstoff	1,16 „	1,14 „	0,25 „	0,85 „
Äther	1,24 „	0,91 „	0,63 „	0,93 „
Petroläther	1,18 „	0,12 „	0,17 „	0,49 „

[1]) Wizöff, Deutsche Einheitsmethoden, S. 34 (1930).

Die vergleichende Untersuchung der Werte der Tabellen II und III (S. 168) führt zu folgenden Ergebnissen:

Die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff liefert nicht nur mehr Gesamtextrakt, sondern auch mehr echtes Fett als die Extraktion mit anderen Lösungsmitteln. Schwerlösliche Fette wie Oxy- und Sulfofettsäuren, die im Chromleder vorkommen, können am besten durch dieses Mittel extrahiert werden. Die Nichtfettstoffe des Eigelbes (Borsäure, Phosphorsäureester) wurden zwar teilweise mitgelöst, doch nur in ähnlichem Maßstab wie durch die anderen Mittel.

Das Chloroform verhält sich ganz ähnlich, doch sind die Werte für Reinfett etwas niedriger; da dieses Lösungsmittel auch teurer ist, sollte es vollständig durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt werden.

Der Schwefelkohlenstoff verhält sich nur bei Chromleder günstiger, sonst aber nachteiliger als der Tetrachlorkohlenstoff; seine Verwendung ist demnach nicht besonders berechtigt.

Besonders unvorteilhaft verhält sich der Äther, der zu wenig reines Fett und dabei große Mengen an Fremdstoffen liefert.

Die Extraktion mit Petroläther ergibt immer die niedrigsten Resultate, doch ist das erhaltene Fett besonders rein.

Auf Grund dieser Ergebnisse gelangen wir zu folgenden Schlüssen:

Fettbestimmungen sollten stets mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt werden. Die Wirkung ist viel intensiver als bei anderen Lösungsmitteln; die schwerlöslichen Fette werden am besten erfaßt.

Der Petroläther liefert zwar etwas weniger Fremdstoffe, doch wird dieser Vorteil durch das geringe Lösungsvermögen aufgehoben. Handelt es sich jedoch um die Bestimmung des leicht extrahierbaren, technisch verwertbaren Fettgehaltes, so sollte stets Petroläther verwendet werden. Will man ein besonders reines Fett, etwa für dessen weitere Untersuchung, erhalten, so arbeitet man ebenfalls am besten mit Petroläther.

Die übrigen Lösungsmittel sollten aus der Fettbestimmung vollkommen ausscheiden.

Beitrag zur Maltosebestimmung nach Bertrand.

Von

R. Klemen und T. Škerlak.

Aus dem chemischen Institut der König Alexander-Universität in Ljubljana.

[Eingegangen am 9. Februar 1939.]

Die titrimetrische Maltosebestimmung ist eine in der chemischen Praxis vielfach wiederkehrende Aufgabe. Zu ihrer Durchführung sind recht verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die mehrfach nachgeprüft und zum Teil auch modifiziert worden sind, so daß es wohl kaum am Platze wäre, hier eine einigermaßen erschöpfende Literaturübersicht

zu geben. Unter den vorgeschlagenen Methoden verdient neben derjenigen von G. Bertrand[1]) jene nach R. Willstätter und G. Schudel[2]), bzw. ihre von F. Auerbach und Emma Bodländer[3]) abgeänderte Ausführungsform weitgehendste Beachtung. Die beiden letzterwähnten Bestimmungsarten besitzen den Vorteil, von einer stöchiometrisch verlaufenden Oxydation mit Hypojodit, die nur die Aldehydgruppe im Zuckermolekül betrifft, auszugehen; sie sind jedoch leider ausgesprochen empfindlich gegen die Anwesenheit von Stoffen, die man häufig in natürlichen Gemengen mit Zuckern vorfindet. Die der Bestimmung von Bertrand zugrundeliegende Oxydation des Zuckers beim Kochen mit alkalischer Kupfertartratlösung zeigt hingegen einen ausgesprochen komplexen und unübersichtlichen Verlauf [Angaben über die entstehenden Oxydationsprodukte finden sich z. B. bei W. L. Lewis[4])] und zwingt aus diesem Grund zur Verwendung empirischer Tabellen, die für jede Zuckerart einzeln bestimmt werden müssen. Sie ist jedoch dafür spezifischer auf Zucker wirksam und im allgemeinen weniger empfindlich gegen natürliche Zuckerbegleitstoffe. Berücksichtigt man außerdem, daß nach Bertrand sowohl Aldosen als auch Ketosen erfaßt werden, während jodometrisch nur die Aldehydzucker bestimmt werden können, so ist es verständlich, daß man der Zuckerbestimmung nach Bertrand, die wohl mit zu den angenehmsten Ausführungsformen der Methoden zählt, die auf der Verwendung von alkalischer Kupfertartratlösung beruhen, auch in Zukunft nicht wird entraten können. Man muß jedenfalls die Ansicht von Th. G. Phillips[5]) teilen, daß nur eine Methode der Zuckerbestimmung, insbesondere in natürlichen Medien, nicht allseitig befriedigen kann, so daß man sich gegebenenfalls für die gleichzeitige Verwendung mehrerer Bestimmungsarten einsetzen muß.

Eine gleichzeitige Anwendung verschiedener Bestimmungsarten setzt als selbstverständlich voraus, daß man sich über das gegenseitige Verhältnis der nach den einzelnen Methoden gefundenen Werte von vorneherein im klaren ist. Für den Fall der Bestimmung enzymatisch aus Stärke gebildeter Maltose ist die Verwendungseignung der Methoden nach Bertrand und nach Willstätter und Schudel von K. Josephson[6]) nachgeprüft worden. Dieser Autor fand, daß die jodometrisch bestimmten Werte ein wenig niedriger sind als die nach Bertrand ermittelten, daß jedoch beide Methoden praktisch als gleich gut anwendbar bezeichnet werden können. In der letzten Zeit kamen nun A. Tychowski und

[1]) Bull. Soc. Chim. de Paris [3], **35**, 1285 (1906); vgl. diese Ztschrft. **54**, 286 (1915). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 780 (1918); vgl. diese Ztschrft. **60**, 53 (1921). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **36**, 602 (1923). — [4]) Americ. Chem. Journ. **42**, 301 (1909); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 22 (1910). — [5]) Journ. Biol. Chem. **95**, 735 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3472 (1932). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1758 (1923).

J. Pajak[1]) bei Versuchen mit reinen Maltoselösungen zu dem Resultat, daß die nach Willstätter und Schudel gefundenen Maltosewerte höher sind als die nach Bertrand bestimmten. Mit Rücksicht auf diese Meinungsverschiedenheiten erscheint es uns nicht unberechtigt, im folgenden über unsere Versuche über die Beeinflussung des gegenseitigen Verhältnisses der nach Willstätter und Schudel bzw. nach Bertrand in reinen Maltoselösungen gefundenen Werte durch Abweichen von den vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen zu berichten.

Experimenteller Teil.

Zu den Bestimmungen wurden Lösungen reiner, krystallisierter Maltose (das Mercksche und vergleichsweise auch das Hollborn-Grüblersche Präparat) verwendet, deren nach Willstätter und Schudel jodometrisch ermittelter Maltosegehalt jeweils als Bezugswert angesehen wurde. Daß die Bestimmung nach Willstätter und Schudel wirklich stöchiometrisch verläuft, konnte in vielen Versuchen bestätigt werden. An den Maltoselösungen wurde dann bestimmt, wie weitgehend die nach Bertrand gefundenen Werte durch die Kochdauer, die Größe des verwendeten Kochgefäßes und das Volumen der Zuckerlösung verändert werden.

a) Einfluß der Kochdauer.

Zu den Bestimmungen verwendeten wir je 25 *ccm* einer Maltoselösung, deren jodometrisch ermittelter Gehalt 47,0 *mg* betrug, versetzten sie im 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben (Schott & Gen., Jena) mit je 20 *ccm* der nach der Vorschrift von Bertrand hergestellten Kupfersulfat- und der alkalischen Seignettesalzlösung, erhitzten möglichst rasch zum Kochen und hielten die Flüssigkeit während der angegebenen Zeit in ruhigem Sieden. Nach Ablauf dieser Zeit kühlten wir die Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab. Die Filtration, das Lösen sowie die Titration des ausgeschiedenen Cuprooxydes führten wir ganz nach Bertrand aus, mit der geringen Abweichung, daß zum Titrieren eine 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung Verwendung fand. Die erhaltenen Werte sind in Tab. I (S. 172) zusammengefaßt.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß die bei 3 Min. dauerndem Kochen gefundenen Resultate am besten mit dem jodometrisch ermittelten Wert übereinstimmen. Interessant ist vielleicht noch, daß bei der Versuchsreihe, bei der 5 Min. lang gekocht wurde, die Parallelbestimmungen bereits untereinander merklichere Abweichungen zeigen. Die von Bertrand geforderte Kochdauer von 3 Min. entspricht demnach den Bedürfnissen wirklich am besten.

b) Einfluß der Größe des Kochgefäßes.

In der ursprünglichen Veröffentlichung von Bertrand wird die Verwendung von 125—150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben vorgeschrieben.

[1]) Roczniki Chem. **17**, 383 (1937).

Tabelle I.

	Kochdauer							
	2 Minuten		3 Minuten		4 Minuten		5 Minuten	
Erhitzen bis zum Siedebeginn	160″	140″	150″	140″	140″	140″	130″	120″
Reduziertes Kupfer in *mg*	51,2	51,0	51,5	51,5	52,0	52,0	52,8	52,1
Entsprechend *mg* Maltose	46,5	46,4	46,8	46,8	47,3	47,3	48,0	47,4
Abweichung vom jodometrischen Resultat in *mg*	— 0,5	— 0,6	— 0,2	— 0,2	+ 0,3	+ 0,3	+ 1,0	+ 0,4
Prozentuale Abweichung	— 1,1	— 1,3	— 0,4	— 0,4	+ 0,6	+ 0,6	+ 2,1	+ 0,9

Tabelle II.

	Volumen des Erlenmeyerkolbens											
	100 *ccm*				200 *ccm*				300 *ccm*			
Kochdauer	3 Minuten		4 Minuten		3 Minuten		4 Minuten		3 Minuten		4 Minuten	
Erhitzen bis zum Siedebeginn	150″	140″	140″	140″	125″	120″	110″	120″	105″	120″	105″	130″
Reduziertes Kupfer in *mg*	51,5	51,5	52,0	52 0	49,4	49,7	50,3	50,1	48,7	48,1	47,2	47,9
Entsprechend *mg* Maltose	46,8	46,8	47,3	47,3	45,0	45,2	45,6	45,5	44,1	43,6	43,2	43,5
Abweichung vom jodometrischen Resultat in *mg*	— 0,2	— 0,2	+ 0,3	+ 0,3	— 2,0	— 1,8	— 1,4	— 1,5	— 2,9	— 3,4	— 3,8	— 3,5
Prozentuale Abweichung	— 0,4	— 0,4	+ 0,6	+ 0,6	— 4,2	— 3,8	— 3,0	— 3,2	— 6,2	— 7,2	— 8,1	— 7,5

Da solche Größen heute nur schwer zu bekommen sind, erschien die Frage wichtig, ob man, ohne dadurch die Resultate wesentlich zu beeinträchtigen, das Reaktionsgemisch auch in größeren Kolben kochen darf. In ihrer Ausführung waren die Versuche dieser Reihe den unter a (S. 171) angeführten weitgehend analog. Verwendet wurden auch hier je 25 *ccm* der Maltoselösung mit einem Gehalt von 47,0 *mg*. Als Kochdauer waren nur 3 bzw. 4 Min. vorgesehen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. II (S. 172).

Die Werte zeigen ein ausgesprochenes Abfallen bei Verwendung größerer Kochgefäße. Die beste Erklärung für dieses Verhalten hat wohl bereits J. Kjeldahl[1]) mit seiner Feststellung erbracht, daß das beim Kochen ausfallende Cuprooxyd gegen die Einwirkung des Luftsauerstoffs so empfindlich ist, daß bei größerer freier Flüssigkeitsoberfläche bereits beträchtliche Minusfehler sich einstellen können. Die in Tab. II (S. 172) wiedergegebenen Resultate erbringen einen gewiß überzeugenden Beweis für die Anschauung von Kjeldahl und zeigen gleichzeitig, wie bedeutungsvoll die Oxydation des ausgefällten Cuprooxyds durch den Luftsauerstoff sein kann. Sie beweisen jedoch auch, daß bei Verwendung von kleinen Kochgefäßen und nur dann im Sinne von G. Bruhns[2]) die Fehler so gering werden, daß sie vernachlässigt werden dürfen.

c) Einfluß des Volumens der Zuckerlösung.

Teils um weitere Beweise für den Einfluß des Luftsauerstoffs zu erbringen, teils um Einblick in die Abhängigkeit der Werte von Bertrand vom Verdünnungsgrad des Reaktionsgemisches zu erhalten, wurden die Bestimmungen der folgenden Reihe durchgeführt. Die in den angegebenen Mengen Wasser gelöste Maltosemenge von 47,0 *mg* wurde mit dem üblichen Kupfertartrat-Reagens versetzt und 3 bzw. 4 Min. lang zum Sieden erhitzt. Aus naheliegenden Gründen mußte das Kochen in 200 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben durchgeführt werden. Die Bestimmungen selbst entsprachen in ihrer sonstigen Ausführungsform ganz den vorhergehend beschriebenen und führten zu den in der Tab. III (S. 174) zusammengefaßten Ergebnissen.

Auch das Volumen der verwendeten Zuckerlösung ist demnach von ausschlaggebendem Einfluß. Ob in den Versuchsdaten nur die Wirkung der ständig geringer werdenden freien Flüssigkeitsoberfläche zum Ausdruck gelangt oder ob auch andere Faktoren mitwirken, kann angesichts des wirklich komplizierten Reaktionsverlaufes schwer endgültig entschieden werden.

Schließlich wird in der Tab. IV (S. 174) auf Grund von Parallelbestimmungen mit verschiedenen, jeweils in 25 *ccm* gelösten Maltose-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **35**, 344 (1896). — [2]) N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **41**, 105, 119 (1898); durch Chem. Zentrbl. **69**, II, 903 (1898); siehe auch diese Ztschrft. **39**, 73 (1899).

Tabelle III.

Maltose gelöst in . .	25 *ccm*				50 *ccm*				75 *ccm*				125 *ccm*			
Kochdauer	3 Minuten		4 Minuten		3 Minuten		4 Minuten		3 Minuten		4 Minuten		3 Minuten		4 Minuten	
Erhitzen zum Siedebeginn . . .	125″	120″	110″	120″	160″	160″	160″	140″	180″	185″	200″	190″	255″	255″	280″	250″
Reduziertes Kupfer in *mg*	49,7	49,4	50,3	50,1	52,0	51,6	52,5	52,0	52,8	53,0	53,7	53,3	56,2	55,8	56,9	56,4
Entsprechend *mg* Maltose	45,2	45,0	45,6	45,5	47,3	47,0	47,6	47,3	48,0	48,4	48,8	48,4	51,1	50,7	51,6	51,2
Abweichung vom jodometrischen Wert in *mg*	— 1,8	— 2,0	— 1,4	— 1,5	+ 0,3	0	+ 0,6	+ 0,3	+ 1,0	+ 1,4	+ 1,8	+ 1,4	+ 4,1	+ 3,7	+ 4,6	+ 4,2
Prozentuale Abweichung . . .	— 3,8	— 4,3	— 3,0	— 3,2	+ 0,6	0	+ 1,3	+ 0,9	+ 2,1	+ 3,0	+ 3,8	+ 3,0	+ 8,7	+ 7,9	+ 9,8	+ 9,0

Tabelle IV.

Jodometrisch gefundene Maltose in *mg*	9,3		18,5		27,8		37,1		46,3		55,8		74,4		92,9	
Nach Bertrand bestimmte Maltose in *mg*	9,3	9,5	19,6	19,6	28,4	28,5	37,7	37,7	47,2	47,2	56,5	56,5	75,7	75,4	93,9	93,7
Differenz in *mg* . .	0	+ 0,2	+ 1,1	+ 1,1	+ 0,6	+ 0,7	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,9	+ 0,9	+ 0,7	+ 0,7	+ 1,3	+ 1,0	+ 1,0	+ 0,8

mengen gezeigt, wie weitgehend bei Verwendung 100 *ccm* fassender Erlenmeyerkolben und Einhalten einer Kochdauer von 3 Min. die bei Anwendung der Methode von Bertrand erhaltenen Resultate mit den nach dem Verfahren von Willstätter und Schudel erzielten Werten übereinstimmen.

Zusammenfassung.

1. Beim Kochen von Maltoselösungen mit alkalischer Kupfertartratlösung können im Sinne Kjeldahls durch Oxydation des entstehenden Cuprooxyds durch den Luftsauerstoff wesentliche Minusfehler hervorgerufen werden. Sorgt man durch Kochen in kleinen Kolben für eine genügend kleine freie Flüssigkeitsoberfläche, so können die Fehler vernachlässigt werden.

2. Entsprechend der Feststellung von Josephson erhält man nach Bertrand zwar etwas höhere, aber für den praktischen Gebrauch mit den nach Willstätter und Schudel erhaltenen Zahlen hinreichend übereinstimmende Werte.

Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in alkoholisch vergorenen Flüssigkeiten.

Von

Dr. Matei Niculescu.

[Eingegangen am 30. Januar 1939.]

Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Untersuchungen über die Identifizierung und Bestimmung der Milchsäure in Flüssigkeiten, die eine alkoholische Gärung erfahren haben, mitgeteilt.

Es wurde versucht, die Milchsäure durch die Methode von G. Denigès[1]) zu identifizieren. Diese besteht in der Überführung der Milchsäure in Acetaldehyd durch konz. Schwefelsäure und Identifizierung des Acetaldehyds mit alkoholischer Guajakollösung. Zu diesem Zweck füllt man 0,2 *ccm* der Lösung, die weniger als 2% Milchsäure enthalten soll, in ein Reagensglas, gibt 2 *ccm* konz. reine Schwefelsäure (D 1,84) hinzu und hält die Mischung während 2 Min. im kochenden Wasserbad. Sie wird abgekühlt und mit 1—2 Tropfen einer alkoholischen 5%igen Guajakollösung versetzt. Bei Gegenwart von Milchsäure erscheint eine fuchsinrote Farbe.

In vergorenen Flüssigkeiten erhält man diese fuchsinrote Farbe ebenfalls, jedoch ist die Farbtönung bei einem höheren Traubenzuckergehalt etwas dunkler als bei Gegenwart kleinerer Zuckermengen. Es trat also die Frage auf, ob nicht die Farbtönung dem Zucker und nicht

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 50, 189 (1911).

der Milchsäure zuzuschreiben ist. Zur Klarstellung wurde die Reaktion von Denigès an einer reinen Traubenzuckerlösung von der Konzentration der vergorenen Flüssigkeit durchgeführt; dabei wurde beobachtet, daß man dieselbe Farbreaktion wie mit Milchsäure erhält. Daraus folgt, daß man die Milchsäure bei Gegenwart von Traubenzucker nicht mit Hilfe der Reaktion von Denigès nachweisen kann. Deshalb muß der Traubenzucker entfernt werden, was durch Ausziehen der Milchsäure mit Äther erreicht werden kann.

Um festzustellen, in welchem Maße der Traubenzucker durch die Ätherextraktion entfernt wird, wurde der Rückstand untersucht, der nach der Verdunstung des Äthers hinterbleibt. Darin wurde mit Fehlingscher Lösung der gleichzeitig mit der Milchsäure extrahierte Traubenzucker bestimmt. Bei einem Gehalt von 2 *g* Traubenzucker in der zu extrahierenden Milchsäurelösung gingen durch die Ätherextraktion 30 *mg* über. Es wurde untersucht, ob diese Menge die Reaktion von Denigès beeinflußt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Verdünnungen von Traubenzucker der Denigèsreaktion unterworfen; dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Bei 2 *mg* Traubenzucker . . . . . starke Rotfärbung
„ 0,2 „ „ . . . . . „ „
„ 0,1 „ „ . . . . . „ „
„ 0,05 „ „ . . . sehr schwache Rotfärbung.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion von Denigès zur Bestimmung der Milchsäure auch bei Gegenwart von sehr kleinen Mengen Traubenzucker nicht zu gebrauchen ist.

Es wurde ferner festgestellt, daß auch die Brenztraubensäure mit dem Reagens von Denigès dieselbe Rotfärbung wie Traubenzucker und Milchsäure zeigt.

Daraufhin wurde die Identifizierung der Milchsäure durch das Reagens von J. Uffelmann[1]) versucht. Dieses Reagens hat eine amethystblaue Farbe, die in Gegenwart von Milchsäure in Gelb übergeht. Es wird kurz vor dem Gebrauch hergestellt aus

10 *ccm* 4%iger Carbolsäurelösung,
20 *ccm* destilliertem Wasser und
1 Tropfen offizineller Eisenchloridlösung.

Die Mischung wird gut geschüttelt; dann werden einige Tropfen zu 3—5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung gegeben. Es wurde sodann geprüft, ob dieses Reagens nicht dieselbe Farbänderung mit Traubenzucker und Brenztraubensäure zeigt; dies traf jedoch nicht zu.

Bei vergorenen Flüssigkeiten waren jedoch die Ergebnisse trotzdem nicht eindeutig, da die Reaktion durch die in der Nährlösung befindlichen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **27**, 543 (1888).

Substanzen beeinflußt wird. Es war daher auch in diesem Falle notwendig, die Milchsäure mit Äther auszuziehen. Nach dem Abdampfen des letzteren und dem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser ist eine gute Ausführung der Reaktion möglich.

Um die Gegenwart der Milchsäure besser zum Ausdruck zu bringen, wurde ihre Identifizierung als Zinklactat versucht. Zu diesem Zweck wird, nach dem Abtreiben der flüchtigen Säuren durch Wasserdampfdestillation, mit Äther im Soxhletapparat extrahiert, wie weiter unten geschildert wird. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und Bleicarbonat bis zur neutralen Reaktion zugefügt; dann wird gekocht, abgekühlt und filtriert. Im Filtrat befindet sich nun die Milchsäure als Bleilactat. Das Blei wird durch Schwefelwasserstoff gefällt; der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und das Filtrat zusammen mit den Waschwässern bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht. Dann wird zu der noch warmen Lösung Zinkoxyd bis zur Sättigung zugegeben, wieder filtriert, das Filtrat eingedampft und der Krystallisation überlassen.

Die Ätherextraktion mit dem Soxhletapparat wurde nach einem besonderen Verfahren durchgeführt, da die zu extrahierende Substanz sich in Lösung befand. Zu diesem Zweck wurde die Milchsäure enthaltende Lösung, die von flüchtigen Säuren befreit war, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Gips zu einer konsistenten Masse geknetet und nachher mit Äther im Soxhletapparat 9 Stdn. lang extrahiert.

Anfangs wurde versucht, die Extraktion einfach im Scheidetrichter vorzunehmen. Bei der kleinen Menge Milchsäure und deren Löslichkeit in Wasser, die wesentlich größer ist als die in Äther [11 Teile in Wasser und nur 1 Teil in Äther[1])], gingen nur sehr kleine Mengen Milchsäure in den Äther über, so daß es nicht möglich war, das Zinklactat zu erhalten. Bei größeren Mengen von Milchsäure verläuft aber auch die Extraktion im Scheidetrichter befriedigend.

Die aus vergorenen Lösungen erhaltenen Zinklactatkrystalle waren jedoch nicht typisch, weil die Krystallisation in Gegenwart anderer Gärprodukte (Glycerin usw.), des Traubenzuckers und der der Nährlösung zugegebenen Borsäure stattfand. Es wurde daher untersucht, in welchem Maße die Krystallisation des Zinklactats durch diese Substanzen beeinflußt wird. Zu diesem Zweck wurden folgende Mischungen hergestellt, die sodann nach der weiter oben gegebenen Vorschrift extrahiert wurden:

1. Traubenzucker — Borsäure — Milchsäure,
2. Traubenzucker — Borsäure,
3. Traubenzucker — Borsäure — Glycerin.

[1]) E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 6, 604 (1922).

Der Gehalt an Traubenzucker, Borsäure und Glycerin war ungefähr derselbe wie in der vergorenen Flüssigkeit. Der Ätherauszug dieser Lösungen gab jedoch für alle drei Mischungen verschiedene Krystalle; selbst bei der Mischung, die Milchsäure enthielt, wurden keine charakteristischen Zinklactatkrystalle erhalten, sondern dieselben wie aus der vergorenen Flüssigkeit.

Daher muß die Ursache dafür, daß keine typischen Zinklactatkrystalle erhalten wurden, in den besonderen Bedingungen gesucht werden, unter denen die Krystallisation der kleinen Mengen Zinklactat in Gegenwart der oben erwähnten Substanzen, die in viel größeren Mengen zugegen sind, stattfindet.

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, liegt die Schwierigkeit darin, daß man die Milchsäure aus der vergorenen Flüssigkeit niemals rein erhält. Bei der Entfernung des Traubenzuckers, der nach den früher gemachten Angaben die Identifizierung der Milchsäure verhindert, durch Fehlingsche Lösung, Calciumoxyd usw. würde man Gefahr laufen, daß durch die Zertrümmerung des Zuckermoleküls Milchsäure entsteht. Von den oben angegebenen Reaktionen bleibt die von Uffelmann als die einzige, verhältnismäßig sichere übrig, die in unserem Fall angewendet werden kann; jedoch ist bekannt, daß diese Reaktion für die Milchsäure nicht spezifisch ist. Dennoch gibt sie in vergorenen Flüssigkeiten für Milchsäure richtige Werte, wenn keine anderen Substanzen vorliegen, die auch mit dem Reagens reagieren.

Als Methoden zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure kommen die folgenden in Frage: 1. gravimetrische Methoden, nach denen die Milchsäure in das Calcium- oder Zinksalz übergeführt und als solches gewogen wird; 2. acidimetrische Verfahren, bei denen die Milchsäure auf irgend eine Weise extrahiert und mit Natronlauge titriert wird, und 3. optische (polarimetrische) Verfahren.

Alle diese Verfahren, die im allgemeinen genau sind, geben in manchen Fällen sehr erhebliche Fehler, weil die Milchsäure niemals rein aus der Mischung, in der sie sich gebildet hat, zu erhalten ist, da stets Substanzen, die die Ergebnisse fälschen, sie begleiten.

Außer den angegebenen direkten Verfahren sind noch solche bekannt, die auf der Oxydierung der Milchsäure beruhen und bei denen entweder das gebildete Kohlenoxyd oder der sich ergebende Aldehyd bestimmt wird.

Zu den von uns durchzuführenden Bestimmungen wurde eines dieser indirekten Verfahren angewendet, und zwar das durch S. Tanaka und M. Endo[1]) modifizierte Verfahren von O. v. Fürth und D. Charnass[2]), wobei die Ursache eines von Tanaka und Endo nicht beachteten Fehlers

[1]) Biochem. Ztschrft. **210**, 120 (1929). — [2]) Biochem. Ztschrft. **26**, 199 (1910); vgl. diese Ztschrft. **50**, 453 (1911).

umgangen werden konnte. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: die Milchsäure wird mit sehr verdünnter Permanganatlösung oxydiert; dann wird der entstehende Aldehyd abdestilliert und nach M. Ripper[1]) bestimmt, d. h. in einer Kaliumbisulfitlösung von bekanntem Titer gebunden. Darauf wird der Überschuß des Sulfits jodometrisch bestimmt. Aus der verbrauchten Jodlösung wird der gebildete Acetaldehyd berechnet und daraus die Milchsäure. Die Reaktion kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1. $CH_3.CHOH.COOH + O = CH_3.CHO + CO_2 + H_2O$.
2. $CH_3.CHO + KHSO_3 = CH_3.CH(OH)(SO_3K)$.
3. $H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$.

Tanaka und Endo fanden, daß die Ergebnisse nach dem Verfahren von v. Fürth und Charnass fehlerhaft sind, weil die Oxydierung der Milchsäure in Gegenwart von Luft erfolgt, wobei ein Teil des Aldehyds durch den Sauerstoff der im Apparat sich befindenden Luft zu Essigsäure oxydiert wird, was zu zu niedrigen Ergebnissen führt. Tanaka und Endo fanden ferner, daß sich auch der Titer der Kaliumbisulfitlösung sehr rasch ändert, wenn die Lösung nicht gegen den Einfluß des Luftsauerstoffs geschützt wird. Die Bisulfitlösung wird nach diesen Autoren in mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser bereitet und vor der Einwirkung der Luft geschützt, indem man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt.

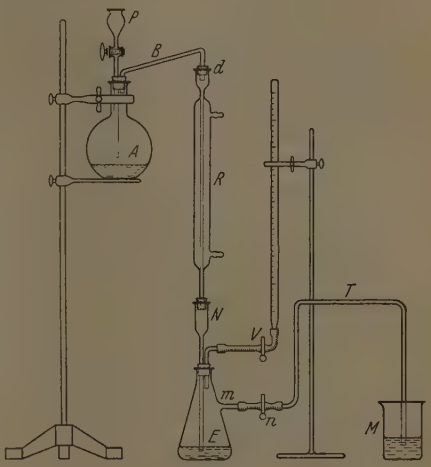

Abb. 50.

Wie aus Abb. 50 zu ersehen ist, besteht die Apparatur zur Milchsäurebestimmung nach den genannten Autoren aus einem Kolben A, in dem die Oxydation der Milchsäure enthaltenden Flüssigkeit vorgenommen wird. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch den ein Hahntrichter P hindurchführt und das Verbindungsrohr B, das den Kolben A mit dem Kühler R durch den Korkstopfen d verbindet. Der Kühler ist ferner mit dem Kolben E verbunden. Die Verbindungen zwischen allen Teilen der Apparatur müssen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 61 (1902).

gut abgedichtet sein, damit während der Durchführung der Bestimmung keine Luft von außen hinzutritt oder die Kohlensäure, die die Luft verdrängt hat, entweicht.

Die benötigten Reagenzien sind:

1. 0,01 n-Jodlösung.

2. Eine etwa 0,02 n-Natriumbisulfit-Lösung, die durch Lösen von 2,5 *g* Natriumbisulfit in einem Liter Wasser, das mit Kohlendioxyd gesättigt ist, erhalten wird.

3. Eine gesättigte Natriumbicarbonat-Lösung (etwa 10%ig).

4. Eine 10%ige Schwefelsäure.

5. Eine etwa 0,005 m-Permanganatlösung.

6. Eine 0,5%ige Stärkelösung; sie wird bereitet durch Lösen von 1 *g* löslicher Stärke und 4 *g* Zinkchlorid in wenig Wasser. Darauf wird einige Zeit gekocht, auf 100 *ccm* aufgefüllt und filtriert.

Die Arbeitsweise nach Tanaka und Endo ist folgende: Im Oxydationskolben A befindet sich die die Milchsäure enthaltende Lösung (etwa 5 *mg* Milchsäure), dazu gibt man 35 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und bringt mit Wasser auf 150 *ccm*. Dann wird eine Taschenmesserspitze Talkum zur Erleichterung des Siedens hinzugegeben, worauf der Kolben mit dem Destillationsapparat verbunden wird. In den Kolben E gibt man 10 *ccm* Bisulfitlösung und verbindet diesen durch den Stutzen N, der bis in die Lösung reicht, mit dem Kühler R. Der Kolben E wird bei m durch einen Gummischlauch mit dem Glasrohr T, dessen Ende in ein Becherglas M mit Wasser eintaucht, verbunden, wodurch ein Eindringen der Luft in die Apparatur verhindert wird. Bei n befindet sich eine Klemme. In den Hahntrichter P wird die Natriumbicarbonat-Lösung hineingegeben.

Man beginnt mit dem Erhitzen des Oxydationskolbens und gleichzeitig läßt man aus dem Hahntrichter die Natriumbicarbonat-Lösung tropfenweise bis zum leichten Sieden zufließen. Die Luft wird durch das entwickelte Kohlendioxyd verdrängt, so daß nun die Apparatur von Kohlendioxyd-Atmosphäre erfüllt ist. Bei Beginn der Destillation der Flüssigkeit aus A läßt man aus dem Hahntrichter P sehr vorsichtig tropfenweise eine 0,005 m-Kaliumpermanganatlösung zulaufen. Unter diesen Bedingungen wird die Milchsäure zu Aldehyd oxydiert. Die Zugabe der Permanganatlösung muß sehr vorsichtig erfolgen, und zwar nur tropfenweise, da sonst die Oxydation der Milchsäure weiter als bis zum Aldehyd fortschreitet.

Die Zugabe von Permanganat wird beendet, nachdem in der Flüssigkeit eine schwache Rotfärbung aufgetreten ist. Dann destilliert man weitere 30 Min., wobei man in den Kolben A noch einige Tropfen Bicarbonatlösung zulaufen läßt, wenn die Flüssigkeit aus E in den Stutzen N steigen sollte. Hiernach nimmt man den Kolben E und den Stutzen N ab,

spült mit destilliertem Wasser ab und verschließt den Kolben mit einem Stopfen. Das Glasrohr T wird auch abgenommen und die Klemme n geschlossen. Der Kolben wird nun während 30 Min. gelegentlich umgeschüttelt, damit die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Bisulfit bis zu Ende verläuft.

Nach diesem Zeitraum wird 1 *ccm* Stärkelösung hinzugefügt, dann mit Wasser auf 100 *ccm* gebracht und mit 0,01 n-Jodlösung titriert. Aus der verbrauchten Jodlösung wird der Milchsäuregehalt berechnet, und zwar entspricht 1 *ccm* 0,01 n-Jodlösung 0,0009 *g* Milchsäure. Der Titer der Bisulfitlösung wird bestimmt, indem man 10 *ccm* der Lösung mit Wasser auf 100 *ccm* bringt, 1 *ccm* Stärkelösung zugibt und mit der Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert.

Es wurde bei der Prüfung dieses Verfahrens beobachtet, daß selbst beim Arbeiten mit destilliertem Wasser, also ohne jede Spur von Milchsäure, der Titer der Bisulfitlösung in E sich ändert. Als Ursache dieser Änderung wurde vermutet, daß die Luft während ihrer Verdrängung nach der Arbeitsweise von Tanaka und Endo durch die Bisulfitlösung hindurchtreten muß.

Um diese Vermutung zu kontrollieren, wurde der Oxydationskolben mit dem Rest der Apparatur verbunden, wobei in E die Menge der Bisulfitlösung, die vorgeschrieben ist, eingetragen war; hiernach wurde Wasser durch den Hahntrichter in den Kolben gegossen bis zur Füllung, wodurch die ganze Luft verdrängt wurde, indem sie durch die Bisulfitlösung streichen mußte. Diese Bisulfitlösung wurde titriert, wobei gefunden wurde, daß der Titer gesunken war. Es ist also zweifellos, daß der Sauerstoff der verdrängten Luft einen Teil des Bisulfites oxydiert hat. In den Oxydationskolben wurde von neuem destilliertes Wasser statt der Milchsäurelösung gegeben; dann wurde 10%ige Schwefelsäure zugegeben und dann durch den Hahntrichter die Bicarbonatlösung, um die Luft, die nach Vorschrift durch die Bisulfitlösung streichen mußte, aus der Apparatur zu verdrängen. Nachdem die ganze Luft verdrängt war, wurde die vorgelegte Bisulfitlösung titriert und gefunden, daß die verwendeten 10 *ccm* nur 15,25 *ccm* 0,01 n-Jodlösung verbrauchten, während 10 *ccm* der ursprünglichen Bisulfitlösung 20,65 *ccm* 0,01 n-Jodlösung benötigten. Der Unterschied von 5,4 *ccm* Jodlösung macht 4,86 *mg* Milchsäure aus, während nach Angabe der genannten Autoren Milchsäuremengen um 5 *mg* bestimmt werden können.

Dieselbe Probe wurde wiederholt, indem dieses Mal die Luft nicht durch die Bisulfitlösung hindurchgeleitet wurde, sondern nur mit ihrer Oberfläche in Berührung kam. Die Titration ergab 16,75 *ccm* 0,01 n-Jodlösung gegen 20,65 *ccm*, also einen Unterschied von 3,9 *ccm* Jodlösung bzw. von 3,51 *mg* Milchsäure.

Um diesen Nachteil des Verfahrens zu umgehen, wurde die Einführung der Bisulfitlösung in den Kolben E nach der Verdrängung der Luft vorgenommen, damit auch hier dieselbe Vorsichtsmaßregel gegen Berührung mit Luft, wie sie Tanaka und Endo bei der Bereitung und Aufbewahrung der Bisulfitlösung empfehlen, beachtet wurde.

Zu diesem Zweck wurde die Apparatur ein wenig geändert, indem eine Bürette angefügt wurde, die durch das Rohr V mit dem Kolben verbunden war. Nachdem die Luft aus der Apparatur durch Kohlensäure verdrängt worden war, wurde aus der Bürette das nötige Quantum Bisulfitlösung in den Kolben E zugelassen. Die Titration der Bisulfitlösung benötigte unter diesen Bedingungen, wie zu erwarten war, 20,47 *ccm* 0,01 n-Jodlösung — einen Wert, der gegenüber 20,65 *ccm* lediglich einen Unterschied von 0,18 *ccm* (entsprechend 0,16 *mg* Milchsäure) bedeutet und der sehr abweicht von der Differenz von 4,86 *mg*, die man nach der Arbeitsweise der Autoren erhält.

Bevor man die Milchsäure bestimmt, muß sie jedoch, wie oben gezeigt worden ist, aus der vergorenen Flüssigkeit extrahiert werden.

Um den Zeitverlust der Ätherextraktion im Soxhletapparat zu umgehen, wurde versucht, den Auszug mit Amylalkohol nach der von Ohlsson angegebenen Art vorzunehmen. Ein allgemeiner Teil der vergorenen Flüssigkeit wird mit 120 *g* fein gepulvertem Ammoniumsulfat versetzt und 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Umschwenken stehen gelassen. Man filtriert dann ab, bestimmt das Volumen und nimmt davon etwa die Hälfte, fügt $^1/_{10}$ des Volumens 50%ige Schwefelsäure hinzu und schüttelt in einem Scheidetrichter mit einem doppelten Quantum Amylalkohol gut aus. Nach Trennung der Schichten wird der Amylalkohol, der nun die Milchsäure enthält, in einen anderen Scheidetrichter abgelassen, dann wird ein gleiches Volumen 2%ige Natriumcarbonatlösung zugegeben und von neuem gut ausgeschüttelt. Die vom Amylalkohol extrahierte Milchsäure wird nun von der Carbonatlösung aufgenommen. Der Amylalkohol wird abgelassen und von neuem zur vergorenen Flüssigkeit zugegeben. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Behandlung ist die ganze Milchsäure extrahiert. Zur Carbonatlösung, die nun alle extrahierte Milchsäure enthält, werden einige Tropfen Indikator (Dimethylamidoazobenzol) und Schwefelsäure bis zur Rotfärbung (sauer) zugegeben; dann wird mit Natriumcarbonatlösung bis zum Verschwinden der Färbung (neutral) behandelt.

Durch Wasserdampfdestillation entfernt man den Rest des Amylalkohols sowie den Indikator. In der zurückgebliebenen Flüssigkeit wird dann die Milchsäure bestimmt.

Bei der Oxydation der auf diese Weise extrahierten Milchsäure wurde bemerkt, daß zu viel Permanganatlösung im Vergleich zum gebundenen Natriumbisulfit bzw. der vorhandenen Milchsäure verbraucht

wurde. Es wurde geprüft, ob nicht der Traubenzucker die Schuld daran trägt; dabei ergab sich, daß 73,84 *mg* Traubenzucker in die Extraktionsflüssigkeit übergegangen waren. Um auch diesen Rest des Traubenzuckers zu entfernen, wurde die Natriumcarbonatlösung einer neuen Extraktion mit Amylalkohol unterzogen; nach der zweiten Extraktion enthielt die Natriumcarbonatlösung beinahe keinen Traubenzucker mehr und die zur Oxydation benötigte Permanganatmenge sank auf den zwanzigsten Teil herab.

Dennoch war die Menge des Permanganats gegenüber dem verbrauchten Bisulfit noch ziemlich reichlich. Da die Ergebnisse dieses Extraktions-Verfahrens niedriger sind als diejenigen der Ätherextraktion im Soxhletapparat, bleibt die letztere Methode maßgebend.

Das Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure kann wie folgt zusammengefaßt werden: die vergorene Flüssigkeit wird mit Wasser im Meßkolben auf 200 *ccm* gebracht und dann filtriert; 50 *ccm* davon werden durch Wasserdampfdestillation von den flüchtigen Säuren befreit, nachher auf dem Wasserbad eingeengt, mit Gips zu einer festen Masse geknetet und nach dem Trocknen und Zerkleinern im Extraktionsapparat nach Soxhlet während 9—10 Stunden mit Äther extrahiert, was nach der gemachten Erfahrung genügt, um die gesamte Milchsäure auszuziehen. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und im Meßkolben auf 100 *ccm* gebracht; davon entnimmt man die notwendige Menge zur Bestimmung der Milchsäure nach dem oben beschriebenen, von Tanaka und Endo modifizierten Verfahren von v. Fürth und Charnass.

Bukarest, Institut für Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Schnellenbach.

Carbonate. Eine neue gasometrische Methode zur Bestimmung von Kohlendioxyd in natürlichen Carbonaten haben R. Chandelle und H. Etienne[1]) ausgearbeitet. Die als Störungsquelle auftretenden Verunreinigungen der natürlichen Carbonate an sulfidischen Erzen werden beim Lösen der Probe mit einem Oxydationsmittel, das aus einer Mischung von 6 bis 9 n-Salzsäure mit einer gesättigten Kaliumbichromatlösung besteht, oxydiert. Um etwa der Oxydation entgangenen Schwefelwasserstoff zu binden, wird das Reaktionsgefäß zum Teil mit Perlen gefüllt; die Perlen bedeckt man mit einem Stück Filtrierpapier,

[1]) Bull. Soc. Chim. Belg. 46, 75 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 2217 (1937).

das mit Cadmiumacetatlösung oder Silbersalzlösung getränkt ist. Die Zuverlässigkeit der Methode wird an mehreren Beispielen bewiesen.

Die Titration von Carbonaten untersucht A. F. Kitching[1]) und bestätigt die bereits von A. Thiel[2]), J. W. Mc Bain[3]) und H. Beckurts[4]) beobachtete Erscheinung, daß bei der Titration von Carbonaten mit verdünnter Säure der Farbenumschlag des Indikators schon eintritt, wenn die Bicarbonatstufe erreicht ist; er verschwindet jedoch nach einigen Sekunden wieder und wird erst beständig, wenn alles Carbonat unter Bildung von Kohlensäure zersetzt ist. Kitching stellt diese Erscheinung auch bei Verwendung der Indikatoren Bromkresolpurpur und Bromthymolblau fest, deren Farbenwechsel zwischen den p_H-Werten 5 und 8 eintritt. Bei tropfenweiser Titration von 0,01 n-Natriumcarbonatlösung mit 0,1 n-Säure ist die Zeit der Verzögerung des Farbenumschlags 2 oder 3 Sekunden, bei tropfenweiser Titration von 0,01 n-Kohlensäure mit 0,1 n-Natronlauge 15—20 Sek. Analoge Resultate wurden mit verdünnter Schwefelsäure und verdünntem Ammoniak erhalten.

H. Schnellenbach.

Arsentrioxyd. Die von N. I. Spitzyn und E. I. Miller[5]) beschriebene Methode der Bestimmung von freiem Arsentrioxyd in Calciumarsenit unter Benutzung der Löslichkeit des Calciumarsenits und der Unlöslichkeit des Arsentrioxyds in Ammoniumcitratlösung wurde von N. S. Artamonow und S. Ch. Bachtiarowa[6]) nachgeprüft. Diese Methode wurde jedoch wegen ihrer schwankenden und zu niedrigen Werte für Arsentrioxyd verlassen. Die Verfasser empfehlen, das Arsentrioxyd in einer besonders beschriebenen Sublimationsapparatur zu sublimieren, das Sublimat mit Natronlauge zu lösen, die Lösung mit Salzsäure anzusäuern, auf 60° zu erwärmen und mit Kaliumbromat und Methylorange als Indikator zu titrieren. Die absolute Genauigkeit betrug $\pm$ 0,5%.

Die Prüfung des Arsentrioxyds zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen bearbeitet H. A. Bright[7]). Die direkte Titration von Arsentrioxyd mit Permanganatlösungen verläuft bekanntlich unvollständig, da die Reaktion nicht den stöchiometrischen Gesetzen folgt. Bright lehnt nun seine Prüfung an die Vorschrift von C. Lang[8]) an, der festgestellt hat, daß eine äußerst geringe Menge Kaliumjodat oder Kaliumjodid als Katalysator genügt, um die Reduktion des Mangans zur zweiwertigen Stufe zu vervollständigen. Die Titerstellung einer Permanganatlösung mit Arsentrioxyd wird nunmehr nach folgender Vorschrift ausgeführt:

In ein 400 *ccm*-Becherglas werden etwa 0,25 *g* Arsentrioxyd von bekanntem Gehalt (99,98%), das 1 Stde. bei 105° getrocknet worden ist, eingewogen. Man löst das Arsentrioxyd in einer kalten 20%igen

[1]) Analyst **62**, 664 (1937). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 241, 867 (1913). — [3]) Journ. Chem. Soc. London **101**, 814 (1912). — [4]) Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl., I, S. 247 (1931). — [5]) Trans. Sci. Inst. Fertilizers (russ.) **123**, 124 (1935); durch Chem. Abstr. **30**, 3577 (1936). — [6]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1176 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2563 (1937). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 577 (1937). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926).

Natronlauge, die frei von oxydierenden und reduzierenden Substanzen ist, und läßt 8—10 Min. unter gelegentlichem Umschwenken stehen. Nach vollständiger Lösung fügt man 100 *ccm* Wasser, 10 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,18) und einen Tropfen einer 0,0025 m-Kaliumjodat- oder Kaliumjodidlösung hinzu. Jetzt wird mit der 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert, bis eine schwach rosa Färbung 30 Sek. bestehen bleibt. Die letzten 1—1,5 *ccm* fügt man tropfenweise zu und läßt jeden Tropfen sich entfärben, bevor der nächste zugefügt wird. Zur Vorsicht stellt man einen etwaigen Verbrauch der verwendeten Mengen Lauge, Säure und Katalysator an Permanganatlösung fest und bringt ihn in Abzug. Der Endpunkt kann auch unter Verwendung von einem Tropfen einer 0,025 m-Ferroinlösung als Indikator bestimmt werden, den man kurz vor der Erreichung des Endpunktes zufügt. Die rosa Färbung des Indikators soll dabei in ein sehr schwaches Blau umschlagen.

Der Vergleich der Titerstellung durch Arsentrioxyd mit der bekannten Titerstellung durch Natriumoxalat ergab eine sehr befriedigende Übereinstimmung. Die durch die beiden Methoden erhaltenen Faktoren der Kaliumpermanganatlösung stimmen innerhalb von 0,03% überein. Darum kann das Arsentrioxyd, das sich schon als Urtitersubstanz für die Jodometrie bewährt hat, in gleichem Maße als Urtitersubstanz für die Oxydimetrie empfohlen werden. H. Schnellenbach.

Analytische Verwendung von Sulfin- und Seleninsäuren. F. Feigl[1]) nimmt Stellung zu einer von J. V. Dubský[2]) erschienenen Abhandlung über analytische Verwendung von Sulfin- und Seleninsäuren und beansprucht für sich die Priorität, da er in einer zusammenfassenden Arbeit über organische Reagenzien in der anorganischen Analyse[3]) darauf hingewiesen habe, daß aromatische Sulfinsäuren nach Versuchen, über die später berichtet werden soll, für die quantitative Makro- und Mikroanalyse geeignet sind. Über die analog sich verhaltenden Seleninsäuren sind in den Dissertationen seiner Mitarbeiter V. Anger (1936) und A. Lenzer (1937) Untersuchungen vorhanden. Außerdem hat F. Hecht Benzolsulfinsäure sowie deren Brom- und Jodderivate zur Mikrobestimmung von Thorium mit Erfolg verwendet. F. Feigl will über beide Säuren zur Verwendung als Gruppenreagens noch berichten.

H. Schnellenbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. W. Dehio.

Untersuchung von Fetten. Den qualitativen und quantitativen Nachweis von Methylketonen behandeln K. Täufel, H. Thaler und H. Hohner[4]). Zum qualitativen Nachweis wird folgende

[1]) Österr. Chem. Ztg. **40**, 535 (1937). — [2]) J. V. Dubský, E. Oravec und A. Langer, Chem. Obzor **12**, 41 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 114 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 401 (1936). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 119 (1937).

Arbeitsweise empfohlen: 4 *ccm* einer wäßrigen ketonhaltigen Lösung werden in einem Reagensglas mit 0,2 *ccm* Alkohol und 10 Tropfen reinen Salicylaldehyds versetzt. Nach kräftigem Schütteln läßt man sofort genau 2 *ccm* konz. Schwefelsäure zufließen. Nach abermaligem kräftigen Schütteln stellt man $^1/_4$ Stde. in ein siedendes Wasserbad. In gleicher Weise ist ohne Ketonzusatz ein blinder Versuch durchzuführen. Man nimmt dann die Reagensgläser aus dem Wasserbad, läßt abkühlen und setzt genau 5 *ccm* Alkohol zu. Man läßt nun $^1/_4$ Stde. stehen, vom Herausnehmen aus dem Wasserbad gerechnet, und mißt hierauf im Stufenphotometer bei Filter S 53 in Küvetten von 10, 20 oder 30 *mm*. Aus der abgelesenen Durchlässigkeit (D) berechnet man die Extinktion (E) nach der Gleichung $E = -\log D$. Aus den abgeleiteten Eichkurven kann dann die Ketonkonzentration abgelesen werden. Als Erfassungsgrenze sind 40 γ Methylnonylketon in 4 *ccm* Flüssigkeit, entsprechend einer 0,001%igen Lösung, anzusehen. — Zur quantitativen Bestimmung von Methylketonen im Fett empfehlen die Verfasser vorläufig folgende Arbeitsweise: Mit der Destillationsapparatur von H. Schmalfuß[1]) ist zunächst ein blinder Versuch durchzuführen, indem man das Destillat der Salicylaldehydreaktion unterwirft. Fällt diese negativ aus, so werden in den Kolben 5 *g* Fett eingewogen und 20 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung, 5 *ccm* Eisenchloridlösung (10%ig), noch etwas gepulvertes Natriumchlorid sowie einige Siedesteinchen zugesetzt. Man destilliert nunmehr zweimal 4 *ccm* in mit Marken versehene Reagensgläser. Dem Destillat werden jeweils 0,2 *ccm* Alkohol, 10 Tropfen Salicylaldehyd und zur Kondensation 2 *ccm* Schwefelsäure zugesetzt. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad gibt man 5 *ccm* Alkohol zu. Man mißt dann im Stufenphotometer wie oben angegeben. Der erhaltene Ketonwert des Destillates ist durch Multiplikation mit 2,5 annähernd auf den Ketongehalt des Fettes umzurechnen.

Mit den Methoden zum Nachweis der Fettverderbnis hat sich auch H. Schmalfuß[2]) befaßt. Er unterscheidet bei der Fettverderbnis zwischen dem Talgigwerden, dem Sauerwerden, dem Ketonranzigwerden und dem Aldehydranzigwerden. Die Talgigkeit entsteht durch Wasser, Sauerstoff und Licht, wobei freie oder gebundene Oxysäuren entstehen. Sauer werden die Fette auf rein stofflichem Wege bzw. durch Einwirkung von Lebewesen, wobei Wasser, Wärme, Sauerstoff und Licht fördernd einwirken. Das Aldehyd- und Ketonigwerden, beides unter den Begriff Ranzigwerden fallend, ist bedingt durch spurenhafte Veränderungen. Zu ihrer Erkennung ist es deshalb notwendig, die die Verdorbenheit hervorrufenden Stoffe in Mengen von einem zehnmillionstel bis hunderttausendstel Gramm zu erfassen.

W. Mohr und J. Wellm[3]) haben die Methoden zur Bestimmung des Diacetyls als Aromastoff der Butter kritisch gesichtet. Sie schlagen die Schaffung einer Einheitsmethode vor; als solche empfehlen sie folgendes colorimetrisches Verfahren: Die das Diacetyl enthaltende

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 290 (1933). — [2]) Angew. Chem. **50**, 950 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 841 (1937).

Lösung muß neutral sein und darf bis 150 *ccm* betragen. Sie wird mit 2 *ccm* einer 20%igen Hydroxylaminlösung, 2 *ccm* einer 10%igen Nickelochloridlösung und 0,2 *ccm* einer 10%igen Ammoniaklösung versetzt. Man läßt zunächst 1 Stde. verschlossen bei Zimmertemperatur und dann offen über Nacht bei 85—90° stehen. Nach dem Abkühlen wird mit 20 *ccm* Chloroform $1^1/_2$ Stdn. ausgeschüttelt, wobei das Nickeldimethylglyoxim praktisch quantitativ in das Chloroform übergeht. Die abgeheberte Chloroformschicht versetzt man mit wenig Natriumsulfat, schüttelt um, dekantiert und filtriert. Der Nickeldimethylglyoximgehalt wird colorimetrisch zweckmäßg mit einem Stufenphotometer auf $\pm 1\%$ genau bestimmt.

Mit der Wasserbestimmung in Salatöl und der Bestimmung seiner Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur haben sich L. B. Parsons und C. O. Holmberg[1]) beschäftigt. Die Wasserbestimmung beruht darauf, daß das Öl in einem Strom eines indifferenten trockenen Gases, z. B. Wasserstoff, in einem Bade auf 130—140° erhitzt wird. Der entweichende Wasserdampf wird von geschmolzenem Calciumchlorid absorbiert. Die Gewichtszunahme wird festgestellt. Der Wassergehalt der untersuchten Proben betrug 0,0067—0,148%. Die Bestimmung der Löslichkeit von Wasser in Öl bzw. die Ermittlung des Trübungspunktes von Ölen haben die Verfasser zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, wobei die Methode der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur angewendet wurde. Die kritische Temperatur betrug 32,2° C bei einem Wassergehalt von 0,138%, 15,6° C bei 0,106%, 10° C bei 0,09% und 0° C bei 0,074% Wassergehalt. Öle unter 0,059% Wassergehalt blieben bei 0° C klar.

Mit Versuchen zur Ölbestimmung in Leinsaat nach der Refraktometermethode von W. Leithe[2]) hat sich L. Lompe[3]) befaßt. Während der Verfasser bei Untersuchungen von Saatproben des gleichen Anbauortes nach der Methode von Leithe Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit für Züchtungszwecke erhielt, ergaben Proben von Anbaustellen stark verschiedener Breiten keine vergleichbaren Zahlen. R. Strohecker.

Untersuchung von Fleisch und Wurst und von Bouillonersatzmitteln. Zur Bestimmung von Kartoffel- und Weizenstärke in Wurstwaren werden nach D. B. Iochelsson[4]) 5 *g* Substanz mit 5 *ccm* Kochsalzlösung geschüttelt. Zu der Mischung gibt man 5 *ccm* 10%ige Natronlauge, schüttelt durch und verdünnt mit 5%iger Salzsäure bis zur Marke. Nach dem Durchschütteln filtriert man und versetzt 5 *ccm* des Filtrats mit 5 *ccm* Jodlösung. Nach dem Zentrifugieren schleudert man den Niederschlag zweimal mit 10 *ccm* 5%iger Kochsalzlösung. Man wäscht dann mit 5 *ccm* Wasser und titriert mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung = 10,2 *mg* Weizenstärke bzw. 8,9 *mg* Kartoffelstärke.

[1]) Oil and Soap **14**, 239 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 210 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 300 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 296 (1937). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 99 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2283 (1937).

Eine Schnellbestimmung der Nitrite in der Pökelfleischbrühe beschreibt J. S. Lutzenko[1]). Die Methode kann in Gegenwart von Nitrat, Saccharose, Glucose, Kochsalz, Phenol, Proteinen, Aminosäuren, Lactat, Formaldehyd und Acetaldehyd mit einem Fehler bis zu 3% durchgeführt werden. Das Verfahren beruht auf folgender Gleichung:

$$NaNO_2 + NH_2 \cdot SO_2OH = N_2 + NaHSO_4 + H_2O.$$

Die Bestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß man den bei der Reaktion aus der zu untersuchenden filtrierten Lösung und einer Aminosulfonsäurelösung (5—8facher Überschuß) gebildeten Stickstoff volumetrisch im Gasvolumeter von G. Lunge[2]) mißt. Die durch die Proteine bedingte, die Ablesung störende Schaumbildung wird durch Zusatz von 5—10 *ccm* Alkohol beseitigt.

Die qualitative und quantitative Untersuchung von Fleisch auf Sulfite hat G. Destrée[3]) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Da in verdorbenem Fleisch der gebildete Schwefelwasserstoff stört, hat der Verfasser die übliche Sulfitbestimmung in folgender Weise abgeändert: 75 *g* Fleisch werden in einem Kolben mit 250—300 *ccm* Wasser versetzt. Durch die Mischung leitet man Kohlensäure, indem man langsam bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 40—50 *ccm* Phosphorsäure zu, treibt in der Siedehitze die schweflige Säure zunächst durch eine Waschflasche, die 100 *ccm* Wasser, 50 *ccm* Phosphorsäure und 3% Silberphosphat enthält, und fängt sie schließlich in Jodlösung auf. Die gebildete Schwefelsäure wird dann bestimmt.

Zur Kennzeichnung der Güte von Pökelfleisch verschiedener Tierarten empfiehlt L. I. Gurewitsch-Makarowa[4]) die Heranziehung des p_H-Wertes des Extraktes. Der p_H-Wert beträgt für frische Ware 6,3—6,5, für verdächtige Ware 6,6—6,7, für verdorbene Ware 6,8—6,9. Auch die Benzidinprobe ist für alle Fleischarten mit Ausnahme von Hühnerfleisch brauchbar. Die Blaufärbung des Extraktes ist ein Zeichen für den Frischzustand. Verdorbenes Fleisch liefert eine Braunfärbung oder keine Veränderung der Färbung. Bei der Globulinprobe gibt frische Ware einen klaren Extrakt, verdächtiges Fleisch eine Trübung, verdorbenes Fleisch zeigt Flocken.

Über die Bestimmung der Qualität des Fleisches berichtet E. G. Watzuro[5]). Während die Kohlensäure-Entwicklung von Fleisch bei normaler Lagerung fast auf gleicher Höhe bleibt, steigt die Kohlendioxyd-Abscheidung kurz vor dem Auftreten chemischer und organolytischer Verdorbenheitsmerkmale stark an. Die Kohlensäurebestimmung kann daher Anhaltspunkte für die Feststellung des Fleischzustandes liefern. Der Verfasser führt die Kohlendioxyd-Bestimmung mit Hilfe der Ent-

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 948 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 207 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 582 (1890); **32**, 579 (1893). — [3]) Journ. Pharm. Belg. **19**, 23 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1910 (1937). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 83 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2091 (1937). — [5]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 131 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 886 (1937).

färbung einer mit Phenolphthalein versetzten Bariumhydroxydlösung durch.

Die p_H-Bestimmung im Fleisch führt N. I. Kowalew[1]) in der Weise durch, daß er 10 *g* fettfreies Fleisch, in 15—20 Stücke geschnitten, 10 Min. mit Wasser schüttelt, auf 100 *ccm* auffüllt und nach 20 Min. im Filtrat den p_H-Wert mit einer Chinhydronelektrode ermittelt.

Über eine neue Methode zur Kreatininbestimmung in Bouillonersatzmitteln berichten Karel Kacl und F. Fink[2]). Die meisten Kreatininbestimmungsmethoden liefern zu hohe Werte. Die Verfasser empfehlen die Zinkhydroxydmethode in nachstehender Fassung: Als Reagenzien werden benötigt 1. 10%ige Zinksulfatlösung (die Lösung wird gegen 0,5 n-Natronlauge und Phenolphthalein titriert; 10 *ccm* der Lösung sollen 10—11 *ccm* 0,5 n-Natronlauge verbrauchen, der Titer ist alle 4—5 Wochen nachzuprüfen); 2. gesättigte Pikrinsäurelösung (1,2%ig). *Methode:* 10 *ccm* einer 5%igen Lösung von Suppenwürfeln oder 20 *ccm* einer 10%igen Lösung von Suppenwürze werden in einem 100 *ccm*-Kolben mit 0,5 n-Natronlauge neutralisiert. Hinzu gibt man 10 *ccm* der Zinksulfatlösung und so viel 0,5 n-Natronlauge wie der Zinksulfatlösung entspricht. Man mischt 1 Min., füllt auf 100 *ccm* auf und filtriert durch ein trockenes Filter. Zu 5—10 *ccm* Filtrat gibt man 10 *ccm* Pikrinsäurelösung und 1 *ccm* 10%ige Natronlauge. Nach 8 Min. füllt man auf und photometriert zwischen der 10ten und 15ten Minute. Das Gesamtkreatinin bestimmt man in der Weise, daß man 5—10 *ccm* Filtrat mit 1—2 *ccm* n-Salzsäure 20 Min. bei 130° oder 45—60 Min. bei 105° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 10 *ccm* Pikrinsäurelösung und 1,5 *ccm* 10%iger Natronlauge versetzt und wie oben beschrieben weiter arbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind immer noch um 41—52 *mg*% zu hoch, so daß man von der berechneten Fleischextrakt-Trockensubstanz 0,82% abziehen muß. Immerhin liefert die beschriebene Methode gegenüber anderen Methoden [Th. Sudendorf und O. Lahrmann[3]), A. Verdino usw.] die geringsten Abweichungen. R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser. C. Christen und G. Berraz[4]) beschreiben ein Verfahren zur chemischen Wasseranalyse, bei dem die Kohlensäure, die Alkalität, die Härte, der Kalk und die Magnesia sowie die Chloride und Sulfate in einem Arbeitsgang ermittelt werden. Zur Kohlensäurebestimmung wird mit Natronlauge gegen ein Indikatorgemisch von 3 Teilen 0,1%iger Thymolblau- und 1 Teil Kresolrotlösung bis zur p_H-Stufe 8,35 titriert. Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure wird an Stelle von Methylorange Bromkresolgrünlösung als Indikator verwendet. Die Gesamthärte ermittelt man durch Titration mit Natronlauge und Soda gegen den Mischindikator nach S. G. Simpson[5]). Die Schwefelsäure wird nach der Benzidinmethode, der Chloridgehalt

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 127 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 886 (1937). — [2]) Chem. Obzor **12**, 66, 89 u. 101 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4126 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 94 (1928). — [4]) Ann. Inst. Invest. ci. tecnol. Santa Fé **5**, 83 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 142 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **78**, 67 (1929).

nach E. Votoček[1]) unter Berücksichtigung einiger Verbesserungen bestimmt.

Eine ununterbrochene Bestimmung und Aufzeichnung des Sauerstoffgehaltes von fließendem Wasser beschreiben C. Pettingill und E. J. Barlow[2]) in einem kanadischen Patent. In einem durchsichtigen Gefäß werden dem Wasser Reagenzien wie Pyrogallussäure und Soda zugesetzt. Durch Einwirkung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf das Pyrogallol wird eine Änderung der Lichtabsorption bedingt, die beim Durchleiten des Wassers durch ein weiteres lichtdurchlässiges Gefäß, das mit einer Selenzelle verbunden ist, gemessen wird. Die Photozelle kontrolliert regelmäßig die Lichtabsorption des Wassers.

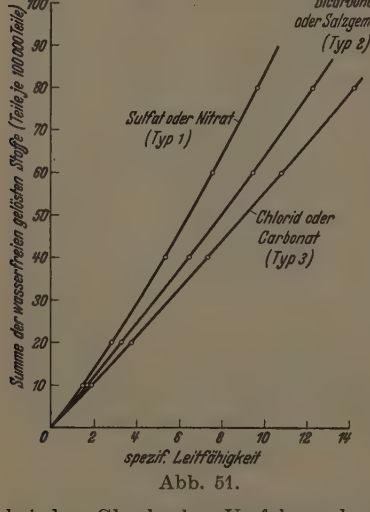

Abb. 51.

W. R. G. Atkins[3]) empfiehlt zur Zinkbestimmung im Meerwasser, und zwar bis zu Zinkmengen von 8 *mg/cbm*, die Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat. Der Verfasser engt dabei das Meerwasser ein und benutzt das Schottsche Farbfilter 0 G2.

Mit der Härtebestimmung in phosphathaltigen Wässern haben sich H. Liander und L. Simonsson[4]) befaßt. Sie fanden, daß die bei der Härtebestimmung nach C. Blacher[5]) zur Titration auf den p_H-Wert 8,3 verbrauchte Seifenmenge infolge der Phosphatpufferwirkung umso größer ist, je mehr Phosphorsäure in dem Wasser enthalten ist; umgekehrt nimmt bei dem Clarkschen Verfahren der Seifenverbrauch mit dem Phosphorsäuregehalt ab. In einem Diagramm geben die Verfasser die anzubringenden Korrekturen wieder. Bei der Bestimmung nach C. Blacher sind für 360 *mg* Phosphorsäure im Liter 0,2 Deutsche Härtegrade abzuziehen, bei der Bestimmung nach Clark 0,86 Grade zuzuzählen. Für Phosphorsäuremengen unter 20 *mg/l* liegt die Korrektur unter 0,05 Grad, also unter der Fehlergrenze.

Beiträge zur Wasseranalyse hat W. H. Kitto[6]) geliefert. Im ersten Teil der Arbeit behandelt der Verfasser die Bestimmung der gesamten gelösten Stoffe mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit, die bei 18° ermittelt wird. Aus den in Abb. 51 wiedergegebenen Kurven kann

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921). — [2]) Canad. P. 367993 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 396 (1938). — [3]) Journ. Marine biol. Assoc. **20**, 625 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 833 (1937). — [4]) Iva (Ing. Vetensk. Akad.) 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2411 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **90**, 23 (1932). — [6]) Analyst **63**, 162 (1938).

man die den spezifischen Leitfähigkeiten entsprechenden Mengen der gesamten gelösten Stoffe ablesen (1 Teil je 100000 Teile).

Im zweiten Teil der Arbeit befaßt sich W. H. Kitto mit der Bestimmung der Härte. Der Verfasser hat die Blachermethode etwas abgeändert. Er empfiehlt vor allem die Ausführung eines blinden Versuches mit 100 *ccm* destilliertem Wasser, das in gleicher Weise wie die zu untersuchende Probe zu behandeln ist. Zu der Blindprobe läßt man Kaliumpalmitatlösung bis zum Eintritt einer starken Rotfärbung (0,6—0,8 *ccm*) zufließen. Die hierbei verbrauchte Menge ist von der des eigentlichen Versuches abzuziehen. Die notwendige Kaliumpalmitatlösung, die der Verfasser gegen neutrale Lösungen von Calciumchlorid und Magnesiumsulfat standardisiert, wird wie folgt bereitet: Zu einer Lösung von 26,5 *g* reiner Palmitinsäure in 800 *ccm* 90%igem, warmem Alkohol werden 500 *g* Glycerin sowie 0,2 *g* festes Phenolphthalein zugesetzt. Hierauf fügt man annähernd 100 *ccm* einer 4%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in 20%igem Alkohol zu und läßt darüber hinaus aus einer Bürette noch so viel von der Lösung zufließen, daß eine schwache, aber deutliche Rosafärbung auftritt. Diese neutralisierte Lösung wird dann mit 90%igem Alkohol auf 2 *l* aufgefüllt. — Im dritten Teil der Arbeit vergleicht der Verfasser die Destillationsmethode und die direkte Methode zur Bestimmung von freiem und albuminoiden Ammoniak in Wasser. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die schnelle, direkte Methode bei natürlichem Wasser immer angewendet werden soll, sofern es seine physikalische Beschaffenheit zuläßt. Durch Verwendung eines Helligekomparators kann eine etwaige Trübung der natürlichen Wässer kompensiert werden. Die direkte Methode führt der Verfasser wie folgt durch: 100 *ccm* Wasser werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit konz. Schwefelsäure schwach angesäuert und mit 0,05 *g* fein gepulvertem, ammoniakfreiem Kaliumpersulfat versetzt. Man verschließt den Kolbenhals mit einem Becherglas und bringt den Kolben dann 15—20 Min. in siedendes Wasser. Nach dem Abkühlen wird mit Neßlers Reagens das Ammoniak bestimmt.

Gleichfalls mit der Härtebestimmung mittels Kaliumpalmitats hat sich M. Suter[1]) befaßt. Er empfiehlt eine 0,04 n-Kaliumpalmitatlösung mit 42 Vol.-% Glycerin. Sehr hartes Wasser wird mit destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser verdünnt, so daß der Alkoholgehalt nicht mehr als 22,3% beträgt.

Das Phosphatalkaliverfahren zur Bestimmung der Härte in natürlichen Wässern behandelt eine Arbeit von S. Dratschew und T. Karelskaja[2]). Die Verfasser schlagen folgende verbesserte Methode vor: 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers werden nach Zusatz von 3—4 Tropfen Methylorange nach Winkler unter Durchblasen (zur Vertreibung des Kohlendioxyds) bis zum Bestehenbleiben einer Rosafärbung neutralisiert. Zu dieser Lösung setzt man 20 *ccm* einer Chlorcalcium-

[1]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **29**, 1001 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3499 (1937). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1499 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3499 (1937).

lösung (1,1155 *g* Calciumcarbonat in 20 *ccm* 10%iger Salzsäure, Neutralisation mittels 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange und Auffüllen zum Liter), wodurch die Härte auf 25,0° erhöht wird. Man gibt dann zu der in einen 100 *ccm*-Meßkolben gebrachten Lösung 10 *ccm* des Phosphatgemisches [29 *g* Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 7\ H_2O$) + 500 *ccm* destilliertes Wasser; durch Titration mittels 0,05 n-Salzsäure wird die Lösung unter Verwendung von Methylorange auf 0,1 n eingestellt und für je 100 *ccm* Flüssigkeit mit 110 *ccm* 0,1 n-Natronlauge versetzt; der Titer der fertigen Lösung wird gegen 0,05 n-Salzsäure festgestellt.] Hierauf wird die Lösung im Meßkolben auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach 30—40 Min. langem Stehen wird auf dem Wasserbad auf 40—50° erwärmt. Nach dem Filtrieren und dem anschließenden Abkühlen wird das restliche Alkali, wie schon oben angegeben, titriert.

Auch W. T. Tschuiko[1]) hat sich mit der Bestimmung der vorübergehenden Härte befaßt. Bei der Ermittlung der vorübergehenden Härte durch Kochen werden für die Restalkalität verschiedene Werte erhalten, da sie von folgenden Faktoren abhängig sind: Gegenwart von organischen Stoffen, Größe der Berührungsoberfläche zwischen Wasser und Gefäßwand, Gegenwart von Katalysatoren, Verhältnis der Äquivalente Calcium-Ion, Magnesium-Ion und Bicarbonat-Ion. Alle diese Faktoren beeinflussen die Geschwindigkeit der Zersetzung von Bicarbonaten. Die Werte für die Restalkalität kennzeichnen somit nicht die Kesselsteinbildung eines Wassers; dagegen gestattet die Bestimmung der Carbonathärte diese Charakterisierung. W. Salač und J. Mühlbauer[2]) empfehlen bei der Härtebestimmung nach Clark die Verwendung von 90%igem Methylalkohol für die Herstellung der Seifenlösung.

Ein Verfahren zur Ausscheidung von Kupferspuren aus natürlichen Wässern beschreibt W. T. Tschuiko[3]). Man fällt die Kupferspuren zusammen mit Aluminium- und Eisenhydroxyd quantitativ aus, indem man einige Kubikzentimeter Aluminiumsulfat zu 1 *l* Wasser zusetzt. Man läßt bis zur völligen Durchsichtigkeit stehen, dekantiert dann, löst den Niederschlag in 4 *ccm* 20%iger Schwefelsäure und setzt 10 *ccm* 20%ige Salmiaklösung + 2% Essigsäure sowie 5 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser zu. Man füllt auf 100 *ccm* auf und colorimetriert nach dem Mischen gegen eine Standard-Kupfersulfatlösung. Gefärbte Wässer entfärbt man durch Bromwasser; den Bromüberschuß vertreibt man durch Kochen. Bei Gegenwart von Eisen muß man dreimal mit Ammoniak fällen.

Die Trübungsmessung in Abwasser führt J. M. Wishart[4]) in der Weise durch, daß bei gleichmäßiger Lichtquelle der in einer hinter die Probe geschalteten photoelektrischen Zelle erzeugte Strom mittels Mikro-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1422 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3640 (1937). — [2]) Böhm. Bierbrauer **64**, 429 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 395 (1938). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1898 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2880 (1937). — [4]) Munic. Eng. sanit. Rec. munic. Motor **100**, 545 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 683 (1938).

ampèremeters gemessen und als relative oder absolute Trübung ausgewertet wird.

Eine neue Modifikation der sogenannten Vierstundenmethode zur Bestimmung der organischen Stoffe in Abwässern beschreiben M. Kminek und C. M. Simák[1]). 25 *ccm* Abwasser werden 4 Stdn. mit 10 *ccm* 0,0625 n-Kaliumpermanganatlösung und 10 *ccm* Schwefelsäure (1:10) bei 27° behandelt. Der Permanganatüberschuß wird mit Mohrschem Salz reduziert und dessen Überschuß mit Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von 10 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Erioglaucin zurücktitriert. Im Blindversuch ermittelt man den Wirkungswert der Mohrschen Lösung.

L. A. Fedorow und R. A. Schrabstein[2]) weisen darauf hin, daß in Gegenwart von Kohlenhydraten das Neßlerreagens auch bei Abwesenheit von Ammoniak eine Gelbfärbung zeigt. In diesen Fällen kann auf Ammoniak nur im Destillat geprüft werden.

Über Neuerungen in Betriebsuntersuchungen von Abwasser berichtet C. Lumb[3]). Die Kolloidbestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß man mit Salzsäure auf einen p_H-Wert von 3,0—3,3 ansäuert, 7—10 Min. rührt, nach 24 Stdn. durch einen Goochtiegel filtriert, mit 0,001 n-Salzsäure (p_H-Wert 3,0) auswäscht und die Gewichtszunahme des Tiegels in üblicher Weise feststellt. Zur Wasserbestimmung in Schlammproben empfiehlt der Verfasser die Destillation mittels Perchloräthylens an Stelle von Xylol. Bei der Fettbestimmung erzielt man höhere Werte mit Chloroform als mit Petroläther.

R. Strohecker.

Untersuchung von Gemüsen, Obst, Orangeat, Fruchtsaft und Kartoffeln. Mit der Bestimmung schwefelhaltiger ätherischer Öle in Gemüsen befaßt sich W. Schuphan[4]). 30 *g* Rettichbrei werden in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Schliff mit 100 *ccm* Wasser im Dunkeln aufbewahrt. Zur Destillation dient die im Original beschriebene Destillationsvorrichtung. Als Vorlage verwendet man 10 *ccm* Alkohol und Ammoniaklösung in einem 100 *ccm*-Meßkolben. Wenn 80 *ccm* überdestilliert sind, setzt man 10 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung zu und erwärmt unter Aufsetzen eines Trichters 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird aufgefüllt, filtriert und in einem aliquoten Teil der Silberüberschuß mittels 0,1 n-Rhodanidlösung bestimmt. 1 *ccm* Silberlösung entspricht 4,956 *mg* Allylsenföl. Rettich enthielt in der Frischsubstanz 0,00839—0,02138%, Radieschen 0,00461—0,00671%, Porree 0,03354—0,04864% Allylsenföl. Der Wert bei Porree ist wahrscheinlich durch Allyldisulfid bedingt.

---

[1]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. **62**, 25 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 683 (1938). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 7, 28 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 961 (1938). — [3]) Journ. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1936, S. 121; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2234 (1937). — [4]) Forschungsdienst **4**, 127 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2614 (1937).

Methodische Vorarbeiten zur Bestimmung der Eiweißqualität von Gemüse hat E. Rauterberg[1]) geleistet. Durch Stickstoff- und Kalidüngung wird der Gehalt an Eiweiß- und Nichteiweißstoffen beeinflußt. Bei kleiner Kaligabe wird durch steigende Stickstoffmengen der Gehalt an Aminosäuren verringert. Bei größeren Kaligaben wird die Menge der Aminosäuren wahrscheinlich vergrößert. Bei kleiner Stickstoffgabe wird durch steigende Kaligabe der Gehalt an α-Aminosäuren verringert. Bei hoher Stickstoffgabe liegen die Verhältnisse umgekehrt. Spinat lieferte bei Düngung mit Ammoniumnitrat durchweg höhere Mengen an α-Aminosäuren, als man sie bei Verwendung von Calciumnitrat als Düngemittel erhielt.

Zur Salpeterbestimmung in Sauerkohl werden nach L. P. Ssuikowa[2]) 25 *g* Kohl 5 Min. mit 100 *ccm* siedenden Wassers behandelt. 50 *ccm* des Filtrats alkalisiert man mit Sodalösung und liest das Volumen ab. Man oxydiert dann durch Eintragen von Kaliumpermanganat bis zur Rosafärbung, die 15 Min. bestehen bleiben muß. Hierauf stellt man auf die Marke (200 *ccm*) ein und setzt darüber hinaus für jedes Gramm Permanganat 0,4 *ccm* Wasser zu. 50 *ccm* Filtrat werden unter Oxalsäurezusatz bis zum Verschwinden der Farbe erwärmt. Der Oxalsäureüberschuß wird mit Calciumcarbonat neutralisiert; hierauf wird weiter Calciumcarbonat zugegeben bis zur schwach alkalischen Reaktion. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit 1—3 *ccm* Sulfophenolreagens behandelt. Dann wird colorimetriert.

Eine colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Tomatenerzeugnissen beschreibt F. Hillig[3]). Von zugesetzten Milchsäuremengen wurden 93,0—99,0% wiedergefunden. Reine Tomatensäfte wiesen 5,6—8,3, Handelserzeugnisse 5,5—29,0 *mg*-% Milchsäure auf. Es erscheint dem Verfasser fraglich, ob die in natürlichen Säften gefundene Menge tatsächlich aus Milchsäure oder aber aus einem ähnlich reagierenden Stoff besteht.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in getrockneten Aprikosen wird nach A. N. Old[4]) in der Weise durchgeführt, daß man 40 *g* zerkleinerte Substanz 2 Stdn. lang alle 10 Min. mit Wasser schüttelt und dann mit 0,1 n-Jodlösung titriert.

Über die Bestimmung der Pektinstoffe berichten G. G. Schneider und H. Bock[5]). Es wurde bewiesen, daß die Gelierfähigkeit der Pektinstoffe eine direkte Funktion der Molekülgröße ist. Die bisher zur Bestimmung der Pektinstoffe herangezogene Calciumpektatmethode und die Verfahren, die auf der Bestimmung der Acetylgruppen, der Galactose, der Arabinose und Galacturonsäure beruhen, führen zu völlig falschen Werten, da die theoretischen Grundlagen nicht stimmen. Aus

[1]) Forschungsdienst **4**, 184 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3684 (1937). — [2]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, Nr. 6, 33 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3096 (1937). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **20**, 303 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3253 (1937). — [4]) Agric. Gaz. New South Wales **48**, 508 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 207 (1938). — [5]) Angew. Chem. **51**, 94 (1938).

diesen Erwägungen heraus schlagen die Verfasser eine Bestimmungsmethodik zur quantitativen exakten Erfassung der Pektinstoffe vor, bei der zunächst die kleinen Spaltprodukte sowie die Ballaststoffe entfernt werden, ohne die großen Pektinmoleküle, die methylierten Galacturonsäure-Moleküle, zu sehr zu beschädigen: Etwa 2 *g* Pektinstoffe (bzw. ein aliquoter Teil einer Lösung) werden langsam in 100 *ccm* 0,5%iger Milchsäure gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei werden die Pentosane gespalten, ohne daß die Pektinstoffe angegriffen werden. Nach dem Erkalten wird die Milchsäurelösung in $^1/_2$ *l* 70%igem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert oder dekantiert, nochmals in Wasser gelöst und die Ausfällung mit 70%igem Alkohol wiederholt. Der so erhaltene Niederschlag stellt zu 95% reine Pektinstoffe dar. 1. Rohbestimmungsmethode: Zu annähernder Bestimmung behandelt man die Ausfällungen mit absolutem Methylalkohol, Aceton und Äther, trocknet im Vakuum bei 69° bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Der erhaltene Wert, abzüglich etwa 5% für größere Pentosane, gibt den Inhalt an gelierenden Pektinstoffen an. 2. Genaue Bestimmungsmethode: Hierzu wird das gereinigte, ausgefällte Produkt nach B. Tollens und K. U. Lefèvre der Kohlensäurebestimmung unterworfen, aus der man die genaue Menge Galacturonsäure berechnen kann. 3. Technische Bestimmungsmethode: Die mit 70%igem Alkohol ausgefällten Gallerten preßt man ab; in dem methylalkohol-feuchten Material nimmt man die Kohlendioxyd-Bestimmung in der Weise vor, daß man mit 12%iger Salzsäure 4 Stdn. lang im kohlensäurefreien Luftstrom schwach erhitzt und das entweichende Kohlendioxyd in einem Überschuß an 0,1 n-Baritlauge auffängt. Man titriert dann mit 0,1 n-Bernsteinsäure-Lösung zurück. Außerdem empfehlen die Verfasser, die Methylalkoholbestimmung nicht nur im gereinigten Produkt, sondern auch in dem Pektin vor der Milchsäurebehandlung vorzunehmen. Aus den beiden Werten wird der ursprüngliche Methylalkoholgehalt abgeschätzt. — Zur Messung der Qualität der Pektinstoffe wird die Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichts empfohlen. *Viscositätsmessung an Nitropektin:* 1 *g* trockene Substanz wird in 150 *ccm* rauchender Salpetersäure (D 1,54) mit hohem NO-Gehalt unter Rühren 1 Stde. lang bei 20° nitriert. Die nötigenfalls durch Glaswolle filtrierte Lösung von Nitropektin in Salpetersäure wird unter starkem Rühren in etwa 5 *l* Wasser zur Ausfällung gebracht. Man filtriert nun ab, wäscht aus, bis die Säure entfernt ist, nutscht ab und entzieht dem Rückstand mit Methylalkohol das Wasser. Man kann dann das Nitropektin in Aceton lösen. Hierauf filtriert man und stellt durch Verdünnen mit Aceton eine 0,1—0,2%ige Lösung her. Man mißt die Viscosität des verwendeten Acetons und die der Lösung. Dann setzt man die Konzentration durch Verdünnen mit Aceton auf die Hälfte herab und mißt wieder die Viscosität. Man wiederholt dies Verfahren so lange, bis der Wert $\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$ (η = Viscosität, gemessen in Sek., c = Grundmolarität) konstant bleibt. Der Wert $\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$ ist proportional der Molekülgröße. Zur Ermittlung des

Molekulargewichts braucht man ihn nur durch $6 \cdot 10^{-4}$ zu dividieren. Die zur Feststellung der Konzentration notwendige Trockensubstanzbestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß man bei 60° eindampft und bei 80° bis zur Gewichtskonstanz trocknet. — Zur Bestimmung der Gelierkraft des Pektins wird eine genau gemessene Pektinlösung mit konz. Aceton ausgefällt, der Niederschlag abgenutscht, das Aceton mittels Äthers beseitigt und der noch ätherhaltige Rückstand in eine bestimmte Menge Glycerin eingetragen. Durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad (Rühren!) werden Äther und Aceton verdampft, dann wird kurze Zeit auf 100° erhitzt und hierauf stehen gelassen. Nach etwa 1 Stde. erstarrt die Lösung zu einem Gelee, dessen Festigkeit gemessen wird.

Über fluorhaltige, gesundheitsschädliche Aprikosenpulpe berichten C. Griebel, A. Schloemer und H. Zeglin[1]). Ausländische Aprikosenpulpe erwies sich als erheblich fluorhaltig. Nach dem Genuß dieses Erzeugnisses sind verschiedentlich Erkrankungen aufgetreten (Erbrechen, Durchfall, Leibschmerzen). In 100 *g* Aprikosenpulpe wurden im Mittel 37 *mg* Fluor festgestellt. Die Verfasser bezeichnen 0,07 *g* Fluorwasserstoff als eine für den erwachsenen Menschen unmittelbar gesundheitsschädliche (toxische) Menge. Zur Bestimmung des Fluors geben die Verfasser folgende Arbeitsvorschrift: An Reagenzien werden benötigt: Kalkmilch (1 Teil Calciumoxyd + 5 Teile Wasser), Kupferacetatlösung (2,85 *g* Kupferacetat [$Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$], aufgefüllt zu 100 *ccm* und filtriert), 10 n-Salzsäure, Zirkonlösung (2,5548 *g* Zirkontetrachlorid werden in 10 n-Salzsäure zum Liter gelöst. Die Auflösung dauert mehrere Stunden. Eine sehr geringe Trübung stört nicht. 1 *ccm* = 1 *mg* Zr), Natriumfluoridlösung (221,6 *mg* Natriumfluorid, gelöst zu 100 *ccm*. 1 *ccm* = 1 *mg* F), Purpurinlösung (300 *mg* Purpurin, gelöst in 1 *l* Äthanol), Ferriammoniumsulfatlösung (50 *g* Ferriammoniumsulfat [$Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4 . 24\ H_2O$], gelöst zu 100 *ccm*), Standardlösung (75 *ccm* der Eisenammoniumsulfatlösung mit 10 n-Salzsäure zum Liter aufgefüllt). Die Methode ist folgende: 25 *g* einer Durchschnittsprobe werden in einer Silberschale mit 10 *ccm* Kupferacetatlösung vermischt; die Masse wird mit Kalkmilch gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht. Man dampft auf dem Wasserbad ein und setzt ab und zu einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu, um sich von der Alkalität zu überzeugen. Nach völliger Eintrocknung verkohlt man auf einer Heizplatte. Dann verglimmt man den Rückstand in einem auf 650° eingestellten Ofen, wo man ihn 10 Min. beläßt. Man befeuchtet die erkaltete Asche hierauf mit etwas Wasser, glüht sie 2—3 Min. bei 650° und löst sie dann in 10 n-Salzsäure, spült in ein 25 *ccm*-Meßkölbchen über und füllt mit 10 n-Salzsäure bis zur Marke. Bei trüber Lösung titriert man erst am nächsten Tage. Zur Titration werden 10 *ccm* der salzsauren Aschelösung (= 10 *g* Substanz) in 100 *ccm* fassenden Zylindern von gleichen Ausmaßen und gleicher Farbe mit 5 *ccm* 10 n-Salzsäure und 2 *ccm* Purpurinlösung versetzt. Als Standardvergleichslösung dienen 40 *ccm* der salz-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 75, 305 (1938).

sauren Eisenlösung. Dann beginnt die Titration mit Zirkonchloridlösung; man setzt davon so viel zu, bis Lösung und Vergleichslösung, in der Aufsicht beobachtet, fast gleich sind. Hierauf gibt man aus einer Bürette so viel 10 n-Salzsäure zu, daß nur wenig an 40 *ccm* fehlt. Dann titriert man weiter auf Farbgleichheit. Endgültig vergleicht man bei gleichem Flüssigkeitsvolumen (40 *ccm*), und zwar 1—2 Min. nach dem letzten Zusatz von Zirkonlösung. In gleicher Weise führt man einen Blindversuch durch. Die Differenz zwischen Haupttitration und Bindeversuch gibt die für die Fluorbestimmung verbrauchte Zirkonmenge in Milligrammen an. Aus nachstehender Tabelle entnimmt man die entsprechende Fluormenge, die sich auf 10 *g* Substanz bezieht.

Tabelle, aus der die Milligramme Fluor zu entnehmen sind, die den verbrauchten Milligrammen Zirkon entsprechen:

mg Zr	entsprechen *mg* F	Differenz (1 *mg* Zr = *mg* F)	*mg* Zr	entsprechen *mg* F	Differenz (1 *mg* Zr = *mg* F)
1	0,40	0,35	15	6,63	0,52
2	0,75	0,45	16	7,15	0,58
3	1,20	0,40	17	7,73	0,53
4	1,60	0,40	18	8,26	0,64
5	2,00	0,47	19	8,90	0,60
6	2,47	0,43	20	9,50	0,60
7	2,90	0,35	21	10,10	0,62
8	3,25	0,45	22	10,72	0,68
9	3,70	0,45	23	11,40	0,68
10	4,15	0,50	24	12,08	0,82
11	4,65	0,45	25	12,90	0,80
12	5,10	0,50	26	13,70	0,83
13	5,60	0,52	27	14,53	0,87
14	6,12	0,51	28	15,40	

Die Methode hat den Vorteil, daß sie eine Destillation umgeht.

Mit der Unterscheidung von Orangeat aus Apfelsinenschalen und solchem aus Pomeranzenschalen (Citrus aurantium L. subsp. amara L.) hat sich C. Griebel[1]) befaßt. Diese Unterscheidung ist nicht einfach. Die Pomeranze oder Bigaradie, die in Deutschland auch als bittere Orange bezeichnet wird, unterscheidet sich von den Apfelsinen vor allem durch den stark bitteren Geschmack der Schale und des Fruchtfleisches. Da bei der Herstellung des echten Orangeates aus Pomeranzenschalen diese zunächst in Salzwasser entbittert werden, ehe die Kandierung einsetzt, hat man versucht, den höheren Chlorgehalt des Pomeranzenorangeats zur Unterscheidung von Orangeat aus Apfelsinenschalen, das als solches gekennzeichnet werden soll, heranzuziehen. Da mitunter Orangeat aus Apfelsinenschalen gleichfalls der Salzwasserbehandlung unterzogen wird, besagt nur ein negativer Ausfall der Prüfung auf Chlor,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 73, 353 (1937).

daß Apfelsinenschalen-Orangeat vorliegt. Die Prüfung auf Chlor wird wie folgt vorgenommen: 5 *g* Orangeat werden in Würfel geschnitten und mit 10 *ccm* destilliertem Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden 2 *ccm* der Flüssigkeit mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzt. — Weiter hat der Verfasser die Eisenchloridreaktion in folgender Ausführung zur Unterscheidung der beiden Orangeat-Arten herangezogen: 5 *g* mit dem Reibeisen zerkleinertes Orangeat werden mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol im bedeckten Kolben 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. 1 *ccm* der abgegossenen gelben Lösung wird mit 2 Tropfen einer auf das 20fache verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, wobei echtes Orangeat zunächst eine grünbraune und beim Umschwenken eine rotbraune Färbung aufweist, während Apfelsinenorangeat nur eine bräunlichgrüne Färbung liefert. Die Reaktion wird durch Naringin oder ein ähnliches Glucosid hervorgerufen. Eine positive Eisenchloridreaktion läßt auf echtes Orangeat schließen. Erzeugnisse, die auch durch diese Reaktion nicht zu charakterisieren sind, unterwirft man der Geschmacksprüfung auf das Vorhandensein von Bitterstoff.

Die Eisenbestimmung führt L. G. Saywell[1]) auf colorimetrischem Wege mit Hilfe von o-Phenanthrolin durch. 2 *ccm* Fruchtsaft oder Wein werden in einem kalibrierten Reagensglas aus Pyrexglas mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 0,7—1,0 *ccm* 60—70%iger Überchlorsäure auf freier Flamme 2—10 Min. lang verbrannt. Dann fügt man 1 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und nach dem Umschütteln 0,5 *ccm* 1,5%ige o-Phenanthrolinlösung in Alkohol zu. Schließlich gibt man Ammoniaklösung zu, bis die Lösung gegen Kongorotpapier neutral reagiert. Man füllt auf 10 *ccm* auf und vergleicht mit Standardlösungen.

Zur Bestimmung der Kochgüte von Kartoffeln empfiehlt E. R. Bewell[2]) die Ermittlung der Trockenmasse. Ein Gehalt an Trockenmasse von über 30% entspricht einer guten Kartoffelqualität, ein solcher unter 15% einer schlechten. Die Trockenmasse wird zweckmäßig aus der Dichte der Kartoffel bestimmt. R. Strohecker.

Tabak und Tabakrauch. In einer vorläufigen Mitteilung zur colorimetrischen Bestimmung des Nicotins beschreiben L. Barta und Z. Marschek[3]) eine Methode, bei der sowohl die Extraktion als auch die Destillation wegfällt. Man führt die Bestimmung mit 10—50 *mg* des feingepulverten Tabaks aus, wozu man eine 50%ige Lösung von β-Naphthylamin und Bromcyan in Alkohol benutzt. Die dabei entstehende Rotfärbung ist dem Nicotingehalt des Tabaks proportional und zur quantitativen Bestimmung mit dem Photometer geeignet. Barta und Marschek teilen mit, daß die dabei erhaltenen Werte eine gute Übereinstimmung

[1]) Fruit Prod. Journ. Americ. Vinegar Ind. **16**, 201 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1279 (1937). — [2]) Americ. Potato Journ. **14**, 235 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4258 (1937). — [3]) Mezögasdasági-Kutátasck **10**, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4877 (1937).

mit den nach den Methoden von Pfyl-Schmitt und Bodnár gefundenen ergaben.

A. Wenusch[1]) hat sich, wie schon früher gesagt[2]), gegen die Abrauchmethode von B. Pfyl gewandt; er führt aber in derselben Arbeit auch weiter aus, daß bei der Nicotinbestimmung nach B. Pfyl und Ottilie Schmitt[3]) auch andere Basen mitbestimmt werden, wie das in Pflanzenschutzmitteln vorkommende Anabasin oder die von ihm und R. Schöller[4]) im Tabakrauch gefundenen Basen Myosmin und Sokratin. Auch bei der Fällung als Dipikrate fallen diese Stoffe teilweise mit aus und werden so oft übersehen, da ihre Dipikrate keine auffällige Schmelzpunktsdepression ergeben. Wenusch schlägt daher vor, eine Umkrystallisierung des erhaltenen Dipikrats vorzunehmen, und zwar im Vergleich mit einem sicher reinen Nicotindipikrat. Aus einer stärkeren Gewichtsabnahme läßt sich dann leicht eine Verunreinigung des zuerst erhaltenen Dipikrats erkennen. Diese Kontrolle führt man in der Weise aus, daß man den Tiegel mit dem gewogenen Dipikrat[5]) mit 250 *ccm* kochendem Wasser bis zur Lösung des Niederschlages behandelt. Dann filtriert man und spült zweimal mit heißem Wasser nach. Zu der Lösung

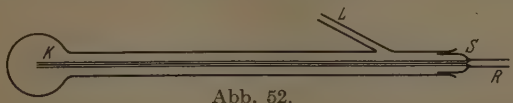

Abb. 52.

setzt man noch 50 *ccm* Pikrinsäurelösung hinzu, läßt 12 Stdn. stehen, filtriert dann, trocknet den Niederschlag und wägt. Genau ebenso behandelt man ein notorisch reines Nicotindipikrat. Hat die Probe mehr an Gewicht verloren als das reine Präparat, so ist dadurch erwiesen, daß noch andere Basen zugegen waren. Gegen die Anwendung der von W. Mohr[6]) vorgeschlagenen Trockentemperatur von 100° bringt Wenusch vor, daß bei 80° die Gefahr einer Sublimation geringer sei.

Die Bestimmung der festen Bestandteile des Tabakrauches führt A. Wenusch[7]) aus, indem er den Rauch durch Capillaren durchleitet. Da dabei deren Weite wichtig ist, hat Wenusch einen kleinen Apparat konstruiert, wie er in der Abb. 52 wiedergegeben ist. Die 250 *mm* lange Capillare (K) ist an den Glasstopfen (S) angeschmolzen und von der Anschmelzstelle an in das Rohr (R) erweitert. Dieses wird an das Rohr (C) des früher abgebildeten Verrauchapparates[8]) angesetzt, während bei (L) eine Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe hergestellt wird. Die Menge der fest-flüssigen Rauchbestandteile, auf den tatsächlich während der Bildung des Hauptstromrauches verglimmenden Anteil des Tabaks berechnet, beträgt bei verschiedenen Orienttabaken 15%, doch besteht

[1]) Biochem. Ztschrft. **271**, 280 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 223 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928). — [4]) Fachl. Mitt. österr. Tabakregie 1934, H. 1 u. 2; vgl. auch diese Ztschrft. **110**, 32 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 216 (1938). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 358 (1935). — [7]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 43 (1937). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 217 (1938).

anscheinend keine Beziehung zwischen dieser Menge und der Qualität des Tabaks. Die in diesen Rauchbestandteilen enthaltenen Nicotinsalze erwiesen sich zum größten Teil als in Petroläther löslich, ein geringer Anteil ging noch in Äther über, während die alkoholischen Auszüge, im Gegensatz zu den Nicotinsalzen der Tabake, kein Nicotin enthielten. Zur Berechnung der beim Abrauchen den Hauptstromrauch liefernden Tabakmenge stellt Wenusch folgende Überlegungen an: Bezeichnet man die durch n Züge abgerauchten Teile einer Zigarette mit α_1, α_2, $\alpha_3 \ldots . \alpha_n$, so wird durch das Ziehen von der Zigarette $\Sigma\ (\alpha_1, \alpha_2, \ldots . \alpha_n)$ abgeraucht. Bezeichnet man die in den Zugpausen freiwillig abglimmenden Teile der Zigarette mit α'_1, $\alpha'_2, \ldots . \alpha'_{n-1}$, dann verglimmt in den Rauchpausen $\Sigma(\alpha'_1, \alpha'_2, \ldots . \alpha'_{n-1},)$. Wenn, wie schon früher[1]) erwähnt, bei einem Unterdruck von etwa 10 *mm* Hg im Mundstückraum und bei Einteilung einer Zigarette in 2,5 mm lange Teile bei einem Zuge von 2 Sek. die Glutzone bis zum nächsten Teilstrich fortschreitet, so dauern, wenn alle 20 Sek. abgeraucht wird, die Rauchpausen 18 Sek. Kennt man die Zeit (t), in welcher eine l *mm* lange Zigarette bis auf eine bestimmte Stummellänge freiwillig abglimmt, dann verglimmen in 18 Sek. $\frac{18 \cdot l}{t}$ *mm*. Da bei einer gleichmäßig gestopften Zigarette $\alpha'_1 = \alpha'_2 = \alpha'_3 \ldots . = \alpha'_{n-1}$ ist, so gilt die Gleichung $\alpha' = \frac{18 \cdot l}{t}$ und das in den Rauchpausen verglimmende Stück ist gleich $(_{n-1}) \cdot \frac{18 \cdot l}{t}$.

Zieht man das dieser Länge entsprechende Gewicht und das des Stummels vom Gesamtgewicht der Zigarette ab, so erhält man das Gewicht des den Hauptstromrauch liefernden Anteils.

In einer weiteren Arbeit bringt A. Wenusch[2]) eine Vereinfachung des früher[3]) vorgeschlagenen Apparates zum Verrauchen von Zigaretten, bei dem auch die Capillare eingebaut ist. Den Apparat zeigt die Abb. 53 (S. 201). Was die Capillare anbetrifft, so soll deren Innendurchmesser 0,8 bis 1 *mm* betragen, um auch beim Verrauchen von Tabaken der alkalischen Gruppe (Zigarren) alle fest-flüssigen Bestandteile des Hauptrauchs aufzufangen. Die Handhabung der vereinfachten Apparatur ist dieselbe wie die der früheren, nur gibt Wenusch an, daß man nach einem Vorschlag von E. Molinari den Druckregler durch einen weichen Schlauch mit fein regulierbarem Quetschhahn ersetzen kann. Nach Beendigung des Abrauchens saugt man einige Tropfen Aceton durch die Capillare, um die Abscheidungen in das Glasgefäß G zu spülen, und wäscht das Rohr C mit wenig heißem Wasser quantitativ aus. Dieses Waschwasser sowie den Inhalt der Waschflasche H, welcher beim Abrauchen von Zigarren stets Nicotin enthält, gibt man in das Glasgefäß G_1 aus welchem dann die Wasserdampfdestillation in bekannter Weise ausgeführt wird. Nach verschiedenen Versuchen mit der beschriebenen Apparatur fand Wenusch,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 215 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **74**, 46 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 217 (1938).

im Gegensatz zu den Beobachtungen von W. Preiß[1]), daß auch während des Ziehens eine Zersetzung des Nicotins stattfindet und daß auch der Hauptstromrauch von Zigaretten aus praktisch nebenalkaloidfreien Orienttabaken erhebliche Mengen von Stickstoffbasen enthält. Im Hauptstromrauch von Zigaretten konnten von A. Wenusch und R. Schöller[2]) ebenfalls typische Abbauprodukte des Nicotins nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der vorher erwähnten festflüssigen Bestandteile des Tabakrauchs gibt A. Wenusch[3]) auch einen vollständigen Analysengang an. Etwa 2 *g* der nach obigen Angaben erhaltenen Abscheidungen werden mit ungefähr der 50fachen Menge kochend heißem Alkohol bis zur völligen Lösung behandelt. Dann filtriert

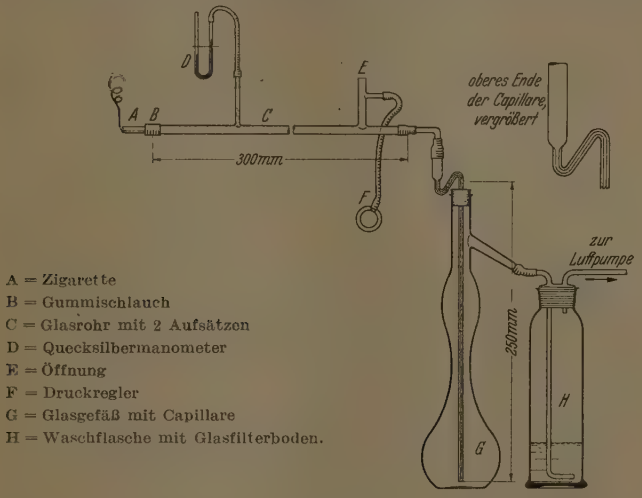

Abb. 53.

man die heiße Lösung, wäscht mit heißem Alkohol nach, wobei höchstens unwägbare Spuren auf dem Filter zurückbleiben, kühlt das Filtrat stark ab und läßt es über Nacht stehen. Dabei erfolgt Ausscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe, die man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Alkohol auswäscht. Das erhaltene Filtrat (F) stellt man beiseite und löst die Kohlenwasserstoffe in Äther. Aus der ätherischen Lösung fällt man diese wieder durch Zugabe eines reichlichen Überschusses an Alkohol und durch Stehenlassen in der Kälte. Man filtriert ab, trocknet die erhaltenen höheren Kohlenwasserstoffe im Vakuumexsiccator und wägt sie. Hoher Gehalt ist ein Zeichen für die Milde des Tabaks.

Das bei der Reinigung der höheren Kohlenwasserstoffe erhaltene Filtrat und das Filtrat F vereinigt man, setzt für je 1 *g* der Abscheidungen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 210 (1938). — [2]) Fachl. Mitt. österr. Tabakregie 1935, H. 3. — [3]) Pharm. Zentralhalle **78**, 238 (1937).

2 *g* trocknes Calciumhydroxyd zu und unterwirft alles der Wasserdampfdestillation, die man solange fortführt, bis sich im alkoholfreien Destillat mit Kieselwolframsäure keine Fällung, Trübung oder Opalescenz mehr zeigt. Den Destillationsrückstand (D) hebt man auf, versetzt das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbad. Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit schüttelt man mit Äther aus, trennt diesen ab, verjagt ihn und erhält durch Wägung des Rückstandes die mit Wasserdampf flüchtigen Öle. Man sammelt die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit quantitativ, versetzt sie mit wäßriger Pikrinsäurelösung und läßt sie über Nacht stehen. Das ausgefallene Dipikrat filtriert man ab, löst es in kochendem Wasser, sammelt das in der Kälte auskrystallisierende, gereinigte Dipikrat wie früher beschrieben, trocknet und wägt es. Die bei der ersten Fällung mit Pikrinsäure und beim Umkrystallisieren erhaltenen Filtrate vereinigt man, versetzt sie mit Salzsäure und Kieselwolframsäure. Dabei scheiden sich bei häufigem Umrühren und längerem Stehen geringe Mengen der Kieselwolframate von Sokratin, Pyridin und anderen Zersetzungsprodukten des Tabaks ab, die man abfiltriert, bei 110° trocknet und wägt.

Unterdessen trocknet man den Destillationsrückstand D in einer Schale auf dem Wasserbad, pulvert ihn fein und extrahiert ihn mit Alkohol. Den alkoholischen Auszug filtriert man, verjagt den Alkohol, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Dieser besteht aus unverseifbaren Harzen. Aus dem Rückstand der Alkoholextraktion scheidet man die Harzsäuren durch Erwärmen mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure (1:4) ab. Man filtriert die Salzsäure ab, löst die Harzsäuren in Alkohol, verjagt diesen wieder, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Durch Behandlung mit Äther können dem ungelösten Rückstand noch die ätherlöslichen Harzsäuren entzogen werden.

Im Filtrat, das man bei der Gewinnung der Harzsäuren erhalten hat, kann man durch Behandlung mit Äther noch die wasserlöslichen Harzsäuren, die ätherlöslichen organischen Säuren und Phenole bestimmen sowie auch nach Alkalisierung des Filtrats und Ausschütteln desselben mit Chloroform die nicht wasserlöslichen Alkaloide. Man trennt das Chloroform ab, versetzt es mit Salzsäure und verjagt es. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, filtriert, fällt die Alkaloide mit Kieselwolframsäure, filtriert den Niederschlag ab, trocknet ihn bei 110° und wägt.

Auf diese Weise gelingt es, die wichtigsten Bestandteile des festflüssigen Anteils des Tabakrauches quantitativ zu bestimmen; wenn auch die Trennung mancher einzelner Körper noch nicht möglich erscheint, so gelingt es dabei doch, die wichtigsten Gruppen zu erfassen.

Über die Untersuchung von Zigarettenrauch unter besonderer Berücksichtigung des Verhältnisses der flüchtigen Säuren zu den flüchtigen Basen, die im Zusammenhang mit der Natur des Tabaks stehen und einen Einblick in diese geben, bringen J. A. Bradford, E. S. Harlow, W. R. Harlan und H. R. Hanmer[1]) eine längere Arbeit. Die Verfasser be-

[1]) Ind. Eng. Chem. **29**, 45 (1937).

nutzen zum Verrauchen eine Apparatur, wie sie von J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer[1]) zu diesem Zweck zusammengestellt worden ist. Zum Auffangen der Basen gibt man beim Verrauchen in die gewogene Sammelflasche eine Mischung von 1 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Salzsäure und 10 *ccm* Alkohol sowie in die erste und zweite Waschflasche je 5 *ccm* alkoholische 0,5 n-Salzsäure. Zum Auffangen der flüchtigen Säuren bringt man in die Sammelflasche eine Mischung von 1 *ccm* 0,5 n-Lauge und 10 *ccm* Alkohol, sowie in die erste Waschflasche 5 *ccm* Alkohol und in die zweite 5 *ccm* der 0,5 n-Lauge. In beiden Fällen wägt man fünf Stück des Zigarettenmusters ab, versieht die einzelnen Zigaretten mit einer Marke für eine Stummellänge von 23 *mm* und verraucht sie mit einem Zugdruck von 35 *mm* je 2 Sek. lang einmal in der Minute bis zur Erreichung der Marke. Die Anzahl der ausgeführten Züge notiert man sich. Die erhaltenen Rauchprodukte werden dann wieder in einer zu diesem Zweck zusammengestellten Apparatur der Wasserdampfdestillation unterworfen und nach bis in kleinste Einzelheiten ausgearbeiteten Vorschriften, auf die hier nur aufmerksam gemacht werden kann, untersucht. Die in der Arbeit angegebenen Methoden erstrecken sich auf die Ausführung der Destillation, die Bestimmung der flüchtigen Säuren und Basen, des Nicotins und der Ameisensäure. Der Arbeit sind auch, außer der Abbildung der Apparatur, noch Tabellen von untersuchten Tabaken und Zigarettenmustern beigefügt.

Ebenso beschäftigt sich E. Rohrbach[2]) mit den Vorgängen beim Tabakrauchen, wobei er vor allem untersucht, ob die Verrauchvorrichtung von B. Pfyl es auch gestattet, Rückschlüsse auf die Vorgänge beim natürlichen Rauchprozeß zu ziehen. Dabei wurde das größte Gewicht auf die in den Hauptstromrauch übergehenden Nicotinmengen gelegt. Das Rauchmaterial (Zigarren) wurde nicht nur direkt im Apparat verraucht, sondern auch in demselben unter Zwischenschaltung von hygroskopischer Watte, sowie auch von verschiedenen Rauchern aus Spitzen, in die die gleichen Mengen Watte gegeben wurden. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Pfylsche Apparatur gut untereinander vergleichbare Analysenwerte gibt, daß aber Raucher, die durch ein Filter rauchen, eine stärkere Zugkraft anwenden, als sie in der Regel mit der genannten Apparatur erzeugt wird. Wieweit eine Änderung des Pipettenvolumens dabei als Ausgleich dienen kann, wurde nicht untersucht. Ebenso ergab sich auch, daß beim natürlichen Rauchvorgang nur eine geringe Nicotinanreicherung im Stummel stattfand, während sie in den nach Pfyl verrauchten Proben recht beträchtlich war. Die Pfylsche Apparatur entspricht mithin beim Verrauchen von Zigarren nicht völlig dem physiologischen Rauchvorgang, da bei ihr ein zu schwacher Unterdruck vorhanden ist.

Die Versuche, beim Rauchprozeß entfettete Watte zwischenzuschalten, zeigten, daß 0,2 *g* Watte in einer Länge von 4 *cm* genügten, um alles in den Hauptstromrauch übergehende Nicotin zu absorbieren.

[1]) Ind. Eng. Chem. 28, 836 (1936). — [2]) Pharm. Zentralhalle 78, 453 (1937).

Die Nicotinbestimmungen wurden sowohl auf chemischem Wege mittels der Pikratmethode als auch auf biologischem durch Prüfung der Wirkung auf Ratten ausgeführt. Dabei ergab sich, daß die Absorptionsflaschen beim Zwischenschalten von Watte frei von Nicotin waren und daß das in ihnen enthaltene Brenzöl bei subkutaner Injektion keine giftige (toxische) Wirkung auf die Tiere ausübte. Erst die Menge Brenzöl, die aus dem Rauch von 9 Zigarren erhalten wurde, führte bei einer Ratte von 150 *g* zu letalem Ausgang. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. K. Fresenius. F. Neumüller.

Textilindustrie. Über einige Erkennungsreaktionen der Lanitalfaser berichten H. Rath und R. Burkhardt[1]). Während Wolle durchschnittlich 2,5% Schwefel enthält, werden im Lanital nur rund 0,7% gefunden. Diese Differenz läßt sich verwerten, um reine Wolle von der Lanitalfaser zu unterscheiden, da die Kunstfaser bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösung infolge des geringeren Schwefelgehaltes nur sehr langsam mit dem Bleisalz unter Bildung einer leichten Bräunung reagiert, während Wolle sofort ein kräftiges Braunschwarz liefert. Zuverlässiger ist die analytische Verwertung des im Lanital vorhandenen Formaldehyds, der zur Härtung des Caseins verwendet wurde. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß die äußere Schicht der Faser, die aus dem Formaldehyd-Casein-Kondensationsprodukt besteht, durch Säuren hydrolysiert wird, worauf man den Formaldehyd nach bekannten Methoden nachweist. Zur Ausführung kocht man eine Probe des Materials mit destilliertem Wasser, dem einige Kubikzentimeter Schwefelsäure zugesetzt sind, und gibt den wäßrigen Auszug zu einer konzentriert schwefelsauren 0,1%igen Lösung von Carbazol. Unter starkem Erwärmen bildet sich sofort eine tiefblaue Lösung, die nach einiger Zeit einen blauen Niederschlag ausscheidet. Die Reaktion ist sehr empfindlich, da bereits die geringsten Spuren des Aldehyds reagieren. Liegen gefärbte Fasern vor, so muß die Methode dahingehend abgeändert werden, daß man die zu untersuchende Faserprobe in einem Destillierkolben mit verdünnter Schwefelsäure kocht und dann abdestilliert. Im Destillat wird dann auf Formaldehyd geprüft. In dieser Form läßt sich die Reaktion zum Nachweis von geringsten Lanitalmengen in Fasergemischen verwenden. Voraussetzung ist, daß die übrigen Fasern des Gemisches nicht ebenfalls Formaldehyd abgeben, was bei der neuen, von Ubbelohde und Schlutius entwickelten Artilana möglich ist, da die neue Faser vermutlich einem Kondensationsprozeß mit Formaldehyd unterworfen wurde. In diesem Falle vermag jedoch die mikroskopische Prüfung eindeutigen Aufschluß zu geben, da die Querschnitte des Lanitals nahezu kreisrund sind, während diejenigen der Artilana völlig unregel-

[1]) Klepzigs Textil-Ztschrft. **40**, 292 (1937).

mäßige Figuren bilden. Handelt es sich bei den Proben um gefärbtes Material, dessen Ausfärbungen mit Formaldehyd nachbehandelt sind, so müssen sie unter allen Umständen erst mit Hydrosulfit oder Alkali und Hydrosulfit ausgezogen werden. Liegt in dem Fasergemisch eine Milchsäureavivage vor, so können bei der Reaktion aus der Milchsäure entstehende Aldehyde einen positiven Ausfall der Carbazolreaktion hervorrufen, die aber glatt hintangehalten wird, wenn das Material vorher einer leichten Seifenwäsche unterzogen wird, oder wenn die Destillation nicht im sauren, sondern im alkalischen Medium vorgenommen wird. Beim Abziehen von farbigem Material tritt ebenfalls eine Entfernung der Milchsäure ein. Der Nachweis von Lanital in Fasergemischen außerhalb der Faser versagt völlig, wenn das Gemisch Faseranteile enthält, die eine auf Formaldehydkondensation basierende knitterfreie Ausrüstung erhalten haben, so daß eine Kombination der angeführten Reaktion mit anderen Erkennungsreaktionen der Lanitalfaser gegeben erscheint. Eine weitere, nicht auf Formaldehyd aufgebaute Erkennungsreaktion kann mit diazotierter Sulfanilsäure durchgeführt werden. Sie ist ein spezifisches Reagens auf Tyrosin und kann zum Nachweis von Wollschädigung verwendet werden, da die rund 4,8% Tyrosin der Wolle nicht einheitlich auf die ganze Faser verteilt sind, sondern nur in der unter der Keratin-A-Schicht sich befindenden Keratin-C-Schicht angereichert sind. Der Tyrosingehalt der Lanitalfaser ist fast ebenso hoch wie der der Wolle, ist aber völlig homogen über die ganze Faser verteilt, so daß man mittels diazotierter Sulfanilsäure bei Lanital in jedem Fall eine intensive Rotfärbung erhält, während sie an der Wolle nur bei zerstörter Schuppenschicht auftritt.

Die Brauchbarkeit der Mikrotrockendestillation und ihre Anwendung zur Erkennung der Lanitalfaser zeigt A. Kutzelnigg[1]). Die von E. Beutel[2]) stammende Methode der trockenen Destillation von Textilfasern zum Studium ihrer Morphologie, die später zu einer Mikromethode[3]) ausgearbeitet worden ist, wird auf die Brauchbarkeit zum Studium der Lanitalfaser geprüft. Zwischen zwei Deckgläsern wird über einer Mikroflamme eine Probe der Faser erhitzt, wobei sich ein für die Faser durchaus kennzeichnendes Bild ergibt. Bei mäßigem Erhitzen bemerkt man ein Anschwellen der Faser und das Auftreten von kleinen runden Blasen, die trichterartig geformt sind. Von oben gesehen, erscheinen die Blasen kreisförmig, wobei ihr Durchmesser manchmal kleiner, meist aber größer ist als die Faserbreite; von der Seite gesehen erscheint die Begrenzung elliptisch. Zum Unterschied von der Seide werden die dort auftretenden Fäden, welche die einzelnen Blasen oder Blasengruppen voneinander trennen, vermißt. Unter Umständen werden auch tonnenförmige Aufblähungen beobachtet, so daß man ähnliche Bilder erhält wie bei der Quellung von Baumwolle in Cuoxam. Auffallend ist in der aufgetriebenen Faser eine netzförmige oder schlauchartige Querstruktur. Bei weiterem Erhitzen beginnen die Fasern zu zerfließen; sie verschmelzen

[1]) Melliands Textilber. 18, 201 (1937). — [2]) Kunststoffe (1913). — [3]) E. Beutel und E. Grünsteidl, Kunststoffe 20, 76 (1930).

dann leicht an den Kreuzungsstellen. Manchmal wird ein Platzen der ursprünglichen Blasen und das Auftreten neuer einzelner Blasen oder Blasengruppen beobachtet, die sehr flach sind und unregelmäßig begrenzt erscheinen. Aus den Wahrnehmungen scheint hervorzugehen, daß die Oberfläche der Lanitalfaser etwas anders beschaffen ist als ihr Inneres. Die Versuchsergebnisse sind im Original durch zahlreiche Mikrophotographien veranschaulicht.

Wichtige Fragen in der Textilprüfung greift H. J. Henning[1]) auf. Er ist der Ansicht, daß es nicht genügt, die zu untersuchenden Textilproben vor der Prüfung mit 65% relativer Luftfeuchtigkeit ins Gleichgewicht zu bringen, um stets vergleichbare Resultate zu erhalten. Es muß wegen der Hysterese der Wasseraufnahme bei allen Textilien auch die Richtung, in der die Angleichung erfolgt, berücksichtigt werden. Die Messung der Quellung von Zellwollen nach dem genormten Ausschleuderverfahren ist nur als Konventionsmethode anzusehen und nach Möglichkeit durch eine andere zu ersetzen.

Über Methoden zur Ligninbestimmung in Bastfasern berichtet F. Kalmanowitsch[2]). Der zu untersuchende Faserteil wird mit Alkohol-Benzol extrahiert und dann in 80%iger Schwefelsäure gelöst. Es wird nach der Methode von A. Noll und F. Hölder[3]) weitergearbeitet, die derjenigen von J. König vorzuziehen ist. Soll lediglich eine Bestimmung des Lignins, nicht aber eine Bewertung für Cotonin- oder Degummierungszwecke durchgeführt werden, so ist auch eine 10 Min. lange Behandlung mit 1%iger Natronlauge zweckmäßig.

Mit der Bestimmung des Kupfers in Textilien, besonders für die Bedürfnisse der Gummi-Industrie, beschäftigt sich M. Kehren[4]), der seine früher empfohlene Methode[5]) der colorimetrischen Kupfer- und Manganbestimmung in Textilien einer eingehenden Nachprüfung unterzogen hat, wobei sich ergab, daß die vorgeschlagene Arbeitsweise zu niedrige Werte liefert, weil ein Teil des Kupfers vom Eisenhydroxyd zurückgehalten wird. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Ferrocyankaliummethode unzuverlässig, da auch hier das Eisen vorher durch Ammoniak zur Ausfällung gebracht werden muß. Mit zunehmendem Eisengehalt der Textilien wächst der Fehler der Kupferbestimmung. Der Nachweis der Kupferadsorption wird dadurch erbracht, daß der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag nochmals gelöst und das in ihm enthaltene Kupfer nach einer zuverlässigen Methode bestimmt wird. Genaue Analysen ergaben, daß Eisen in Mengen von 0,1 *mg* an aufwärts, also von dem Augenblick an, wo es auf Ammoniakzusatz ausfällt, störend wirkt und den Kupferwert merklich herabsetzt. Deshalb muß auch der Vorschlag des amerikanischen Unterausschusses abgelehnt werden, der die Kupferbestimmung im Anschluß an den Schwefelsäure-Salpetersäure-Aufschluß mit Ferrocyankalium vorschreibt, da diese Methode in schwach

[1]) Chem. Ztg. **61**, 963 (1937). — [2]) Flachs-, Hanf-, Jute-Ind. (russ.) **5**, 49 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1056 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 155 (1933). — [4]) Melliands Textilber. **18**, 313 (1937). — [5]) Melliands Textilber. **13**, 533 (1932).

ammoniakalischer Lösung durchgeführt werden soll. Die amerikanische Analysenvorschrift ist allein schon deswegen unverständlich, weil die charakteristische Braunfärbung zwischen Spuren von Kupfersalz und Ferrocyankalium nur im neutralen oder schwach sauren Medium auftritt, während das Kupferferrocyanid in Ammoniak löslich ist. Für Textilien, die mit Sicherheit eisenfrei sind, bleibt die Methode mit Ferrocyankalium in ihrer früher vorgeschlagenen Form gut brauchbar. Für alle anderen Fälle wird sie abgelehnt und auf der Grundlage der Kupferbestimmung von T. Callan und J. A. R. Henderson[1]) neu entwickelt. 5—10 *g* Gewebe werden im Kolben mit Schwefelsäure-Salpetersäure aufgeschlossen: der Rückstand wird mit heißem Wasser versetzt und nach kurzem Stehen in der Wärme abfiltriert. Sind keine großen Kupfermengen zu erwarten, so benutzt man die Gesamtflüssigkeitsmenge, im anderen Fall füllt man nach dem Filtrieren auf 100 oder 200 *ccm* auf und behandelt nur einen Teil weiter. Die zweckmäßig nur etwa 50 *ccm* betragende Reaktionslösung wird direkt im Colorimeterzylinder mit 2 *g* Citronensäure, die für Eisenmengen bis 0,1 *mg* ausreichen, versetzt und deutlich ammoniakalisch gemacht. Kurz vor dem Colorimetrieren gibt man 10 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthylthiocarbamat hinzu. In vielen Fällen ist die in Gegenwart von Kupfer auftretende bräunliche Färbung colorimetrisch direkt mit einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt vergleichbar. Hat die Reaktionslösung eine störende Eigenfarbe oder bilden sich Trübungen, so wird die gebildete Kupferverbindung mit 2 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und gegen eine Standardlösung colorimetriert, die in gleicher Weise durch Ausschütteln einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt hergestellt worden ist. Beachtet muß jedoch werden, daß die Intensität der Färbung und die Konzentration bei großen Differenzen nicht mehr vollständig proportional gehen.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Textilien geben J. L. Spencer-Smith und J. A. Matthew[2]) an. Sie beruht auf dem Prinzip, daß Luft, die mit einem Material von bestimmter Luftfeuchtigkeit in Berührung steht, sich auf einen entsprechenden Feuchtigkeitsgehalt einstellt. Als Hygrometer hat sich der Humatagraph bewährt, der nicht das sonst übliche Haar enthält, sondern mit einer Faser aus den äußeren Deckblättern von Nadelhölzern ausgerüstet ist. Die Methode bedingt eine Verwendung größerer Probestücke, z. B. ganzer Stränge. Versuche an Flachssträngen zeigen, daß der Fehler durchschnittlich nicht größer ist als $\pm 0{,}25\%$.

Über die Bestimmung der Wasseraufnahme von Textilfasern haben E. Adam und P. Krais[3]) gearbeitet. Die Probefasern wurden unter verschiedenen Bedingungen benetzt, abgeschleudert und auf Wasseraufnahme geprüft. Durch diese Arbeitsweise wurden brauchbare Vergleichszahlen erhalten. Im einzelnen verhielten sich Zellwollen in neuen Spezialanfertigungen mindestens ebenso günstig wie Baum-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930); **97**, 47 (1934). — [2]) Journ. Textil Inst. **27**, 219 T (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 470 (1937). — [3]) Monatsschrft. Text.-Ind. **52**, 85 (1937).

wollen; sie näherten sich hinsichtlich der Wasseraufnahme stark der Wolle und Acetatseide.

Zur Bestimmung von Schwefel in Wolle arbeiteten P. Larose und A. S. Tweedie[1]) nach der abgeänderten Methode von Pregl, bei der man im Sauerstoffstrom verbrennt, die Verbrennungsgase über Platin leitet und über Wasserstoffsuperoxyd auffängt. Die Reinigung der Wolle geschah am besten durch zweistündiges Extrahieren mit Petroläther und Waschen mit 0,1%iger Saponinlösung sowie mit Wasser. Zur Trocknung wurden die Wollproben 2 Stdn. auf 105° erwärmt. Bei dieser Behandlung war der Schwefelverlust geringer als 0,04%. Die Wasserstoffsuperoxydlösung mußte zur Entfernung von Nitraten mit Salzsäure gekocht werden; wurde dies unterlassen, so wurden rund 0,11% Schwefel zuviel gefunden. Vergleiche mit der Schwefelbestimmung nach Carius[2]) und der Bestimmung nach S. R. Benedict, W. Denis sowie J. Barritt[3]) zeigten, daß die Verbrennungsmethode einfach und zuverlässig ist.

Anregungen zur Analyse der Viscose geben S. N. Danilow und S. M. Risow[4]). Der freie Schwefelkohlenstoff im Xanthogenat und in der Viscose wird durch kontinuierliche Extraktion und Überführung in das Xanthogenat des Äthylalkohols bestimmt. Die nach diesem Verfahren in der normalen Viscose gefundenen Mengen an Schwefelkohlenstoff betragen 0,36% des Xanthogenats bzw. 1,2% des Gewichts der α-Cellulose. Wenn eine Viscose Sulfit oder ähnliche Verbindungen enthält, ist eine direkte jodometrische Titration nicht angebracht. In diesem Fall verfährt man so, daß die Viscose mit Wasser verdünnt und dann mit einer 10%igen Lösung eines beliebigen Cadmiumsalzes versetzt wird. Der erhaltene Niederschlag wird nach gründlichem Auswaschen nach E. Geiger[5]) in Mineralsäure auf Schwefelkohlenstoff oder nach H. Bernhardt auf Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff analysiert. Das Filtrat des Cadmiumniederschlages enthält das vorhandene Sulfit, Hyposulfit oder andere Schwefelverbindungen. — Es wurde ferner die von H. Fink, R. Stahn und A. Matthes[6]) angegebene Methode nachgearbeitet und gefunden, daß sie im allgemeinen ganz gute Resultate liefert. Das Verfahren wurde insofern abgeändert, als statt des zur Herstellung des Diäthylchloracetamids verwendeten Diäthylamins ein Gemisch aus Dipropylamin und Diäthylamin zur Anwendung kam, wodurch das entsprechende Amid und weiterhin die analoge Cellulosedithiokohlensäure erhalten wurde. Bei frischer Viscose stimmten die Resultate der Methoden von Geiger und Fink gut überein. Bei älteren Lösungen streuten die Werte sehr stark. Eine nach zweitägiger Reife nach Fink untersuchte Viscose zeigte einen γ-Wert von 41,84 und nach 9 Tagen einen solchen von 30,48. L. Hänel.

---

[1]) Canad. Journ. Res. **15**, Sect. B. 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II. 320 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **4**, 451 (1865). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 291 T (1934). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 1045 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I. 479 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 374 (1936). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 285 (1937).

Farben, Lacke, Überzüge. Eine Anwendung der Kjeldahlmethode zur Stickstoffbestimmung in Farbstoffen haben W. G. Schaposchnikow und B. D. Tschebotarow[1]) ausgearbeitet. Die Kjeldahlmethode ist auf stickstoffhaltige Farbstoffe bzw. deren Ausfärbungen auf Baumwolle nicht ohne weiteres übertragbar, da auch die Faser kleine Mengen von Stickstoff enthält; in 1 *g* Watte wurden durchschnittlich 0,456—0,482 *mg* Ammoniak gefunden. Berücksichtigt muß auch die Alkalimenge werden, welche beim Destillieren des Ammoniaks vom Glas an die Lösung abgegeben wird. Es wird empfohlen, den zur Destillation verwendeten Kühler vorher 16—20 Stdn. mit Wasserdampf zu behandeln. Bei allen Farbstoffen mit Diazogruppen oder bei Nitro- und Nitrosoverbindungen empfiehlt es sich, durch Zugabe von etwas Zinkstaub zu der konz. schwefelsauren Lösung der Analysensubstanz eine völlige Reduktion der Stickstoffgruppen herbeizuführen. Auch der Zusatz von stickstoffreien organischen Verbindungen, wie Phenol oder Salicylsäure, führen zum Ziel. Vorher ist dann stets eine Stickstoffbestimmung des Schwefelsäure-Phenol-Gemisches auszuführen, indem die zugesetzte Verbindung in Schwefelsäure verbrannt wird. In 1 *ccm* der verwendeten Schwefelsäure, die Phosphorpentoxyd als Katalysator enthielt, wurden durchschnittlich 0,015 *mg* Stickstoff gefunden. Bei Analysen von gefärbten Baumwollen ist der Zusatz einer stickstoffreien organischen Verbindung überflüssig. Die Verbrennung muß dann unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure vorgenommen werden. Die Ammoniakdestillation soll, um quantitativ zu verlaufen, nicht weniger als 1 Stde. dauern. Bei Diphenylamin wurden die theoretischen Werte gefunden; bei Azobenzol betrug der Fehler um 0,1%. Bei Kongorot und Direktblau J war die Bestimmung auf 0,25% genau.

Die Verwendung der Verseifungsgeschwindigkeit als neues Hilfsmittel für die Lackanalyse haben Hans Wolff und G. Zeidler[2]) ausgearbeitet. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der rascheren Verseifbarkeit der Fettsäureester gegenüber den Harzsäureestern. Da über die Reaktionsgeschwindigkeiten der in Frage kommenden Harzester noch keine systematischen Arbeiten vorliegen, werden je 15 *g* des zu prüfenden Öles mit Benzol auf 200 *ccm* aufgefüllt und jeweils 20 *ccm* der Lösung mit 25 *ccm* einer alkoholischen 0,5 n-Kalilauge einmal bei 20° und das andere Mal bei 40° verschiedene Zeit lang stehen gelassen und dann rasch zurücktitriert. Die Resultate wurden dargestellt, indem als Charakteristikum der Verseifungsreaktion die Konstante für Reaktionsgeschwindigkeiten bei bimolekularen Reaktionen zugrunde gelegt wurde. Untersucht wurden Leinölfirnis, Leinölstandöl und Holzölstandöl; unter Berücksichtigung der Temperaturen von 20°, 40° und 80° (Siedetemperatur des Lösungsmittels) wurde die Reaktionskonstante für die Verseifungsgeschwindigkeit der fetten Öle in alkoholischer Lösung zu k = etwa 0,03 gefunden. Als Beispiel für die Harzester wurde der Glycerinester des Kolophoniums, Kongokopalester und Alkydal gewählt; die Versuchs-

[1]) Mem. Inst. chem. Technol. Acad. Sci. (Ukrain.) 5, 59 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 183 (1938). — [2]) Farben Ztg. **41**, 1009, 1035 (1936).

ausführung war analog. Es ergab sich, daß die Verseifungskonstante beim Harzester sehr klein ist, bei 40° ist sie noch rund um eine Zehnerpotenz niedriger als bei Siedetemperatur. In gleicher Größe bewegt sich die Verseifungsgeschwindigkeit von Kongokopalester; der Ester der Abietinsäure ist etwas leichter verseifbar. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Phthalatharzes ist noch größer als die der Öle. Zur praktischen Ölgehaltsbestimmung der Lacke wird durch einen Vorversuch der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen des Lackes bestimmt, indem etwa 2 *g* der Substanz auf dem Wasserbad eingedampft werden. Hierauf löst man 1,5 $\pm$ 0,1 *g* Lackkörper in 20 *ccm* Benzol, neutralisiert, versetzt mit 25 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge und läßt dann 1 Stde. bei 40 $\pm$ 1° im Wasserbad stehen. Aus dem durch rasches Zurücktitrieren mit 0,5 n-Salzsäure ermittelten Verseifungsgrad errechnet sich der Ölgehalt wie folgt: Nach den Vorversuchen kann als mittlere Verseifungsgeschwindigkeit k für Öle bei 40° mit 0,014 eingesetzt werden; dann ist bei einem Anfangsgehalt der Lösung an Alkali, entsprechend 25 *ccm* 0,5 n-Kalilauge, und einer Einwage von 1,5 *g* Öl dieses nach 1 Stde. zu 97% verseift. Bei Öllacken steigt die verseifte Menge mit steigendem Harzgehalt, da hier der Laugenüberschuß relativ größer wird, bis auf 98,6%. Der Ölgehalt des Lackes wird dann aus der gefundenen Esterzahl (Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl) durch Division durch die Esterzahl des Öles errechnet. Der erhaltene Wert ist noch zu korrigieren, da das Öl im Öllack nur zu 97—98,6% verseift wird. Der gefundene Ölgehaltswert wird deshalb mit 1,05 bzw. mit 1,03 multipliziert. Die Bestimmung gilt nicht für Lacke mit sehr hohen Säurezahlen und für solche, die Phthalatharze enthalten. Unter Beibehaltung der Methodik muß bei letzteren eine Phthalsäurebestimmung ausgeführt werden, wobei das isolierte Kaliumphthalat als Kaliumsulfat ausgewogen wird. Bei der Berechnung ist dann von der erhaltenen Esterzahl noch der Phthalsäuregehalt abzuziehen. Bei der Untersuchung eines Lackes mit höherer Säurezahl wird zuerst der Laugenverbrauch des unverseiften Lackes ermittelt; hierauf wird wie üblich weiter gearbeitet. Der Fehler ist etwas größer als bei Analysen der weniger sauren Lacke, die Resultate genügen den Ansprüchen der Praxis jedoch völlig.

Eine Bestimmung von Auripigment in Schellack wurde von M. Rangaswami und H. K. Sen[1]) ausgearbeitet. Sie ist als Halbmikroverfahren entwickelt, das auf der jodometrischen Methode der Association of Official Agricultural Chemists beruht. Die verwendete Apparatur besteht aus einem vertikalen Pyrexglasgefäß, das oben geschlossen und unten zu einem engen Rohr ausgezogen ist. Etwas oberhalb des verengerten Endes ist ein seitlicher Ansatz zur Verbindung mit einer Pumpe angebracht. Kurz unterhalb des oberen Endes sind drei weitere Ansätze angeschmolzen, die in einem Winkel von 120° nach unten gebogen sind und durch Schliffe mit Kjeldahlkolben von 100 *ccm* Inhalt verbunden werden können. Jeder der gebogenen Ansätze hat eine durch einen Glasstopfen verschließbare Öffnung, durch die nach und

[1]) Analyst **63**, 36 (1938).

nach Salpetersäure eingeführt werden kann, ohne daß die Apparatur auseinandergenommen werden muß. Das enge Ende des Pyrexglasgefäßes taucht in Wasser. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man 0,5—1,0 *g* des zu untersuchenden Materials, das fein gepulvert und durch ein Sieb mit 100 Maschen je *qcm* geschickt war, in die Kjeldahlkolben ein und versetzt sie mit 2—3 *ccm* reiner, arsenfreier Schwefelsäure. Nach kurzem Stehen werden einige Kubikzentimeter reine konz. Salpetersäure zugesetzt, die Kolben verschlossen und so lange geschüttelt, bis keine nitrosen Gase mehr entwickelt werden. Die Kolben werden nun mit der beschriebenen Apparatur verbunden und langsam ansteigend erhitzt. Jedesmal, wenn weiße Dämpfe von Schwefeltrioxyd auftreten, ist das Erhitzen sofort zu unterbrechen, durch die vorgesehene Nachfüllöffnung langsam eine Menge von rund 10 *ccm* Salpetersäure nachzufüllen und das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis alle organische Substanz oxydiert ist. Man verdampft die überschüssige Salpetersäure und füllt die Kolbeninhalte auf 50 *ccm* auf. Das als Arsenpentoxyd vorliegende Arsen wird mit Natriumjodid reduziert und das freiwerdende Jod verkocht, bis die Lösung nur noch schwach gelb ist. Nach erneutem Verdünnen auf ein Gesamtvolumen von 50 *ccm* werden die letzten Reste des Jodes durch 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung entfernt. Nachdem nun mit Natriumbicarbonat neutralisiert ist, wird mit 0,01 n-Jodlösung gegen Stärke titriert. Zur Demonstration der Genauigkeit der Methode wurden Handelsschellacke und Mischungen von reinem Schellack mit bekannten Mengen Auripigment analysiert; dabei wurde gefunden, daß die ermittelten Werte nahezu der Theorie entsprachen. Bei einem Gehalt von 0,93% Auripigment wurden 0,91—0,93% der Arsenverbindung gefunden und bei einem Gehalt von 0,20% ergab die Analyse Werte von 0,19—0,22%. Wenn der Auripigmentgehalt geringer als 0,1% ist, wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 5 *g* Schellack werden mit 100—125 *ccm* 95%igem Alkohol versetzt; nach einigem Stehen erhitzt man auf dem Wasserbad und filtriert heiß. Das Filter wird samt Rückstand nach obiger Methode aufgearbeitet. Der Apparat ist auch für die Halbmikro-Kjeldahlbestimmung geeignet.

Den Einfluß von Auripigment auf die Analyse des Schellacks untersuchten E. J. Parry und G. W. Ferguson[1]). Bei der Schellackanalyse wirkt Auripigment insofern störend, als es die Jodzahl erhöht, so daß ein größerer Gehalt als Verschnittmittel vorgetäuscht wird. Untersucht wurde der Einfluß, den Hüblsche Jodlösung und Wijssche Lösung[2]) auf fein gemahlenes Auripigment ausüben. Es ergab sich ein Abfall der Jodzahl, wenn die Menge Arsentrisulfid zunahm. Die Werte mit Wijsscher Lösung lagen durchweg höher als die mit Hüblscher Jodlösung gefundenen; ferner störte der ausgeschiedene Schwefel die weitere Umsetzung des restlichen Auripigments mit Jod. Durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff wurde der Schwefel in Lösung gehalten und eine Störung der Reaktion vermieden.

[1]) Chemist and Druggist **126**, 374 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 672 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **37**, 277 (1898).

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viscositätsänderung von Lackfilmen während der Lösungsmittelverdunstung machen Hans Wolff und G. Zeidler[1]) bekannt. Für die Bestimmung wird der Anstrichfilm um einen gewissen Winkel, der aber nicht größer als 35° sein soll, geneigt. Über den Lackfilm läßt man eine Stahlkugel mit 3 *mm* Durchmesser rollen und ermittelt die Zeit, welche die Kugel zum Durchlaufen einer markierten Strecke von 4 *cm* benötigt. Die Laufzeit ist abhängig von der Filmviscosität. Bei der Herstellung der Prüffilme muß darauf geachtet werden, daß sie in einheitlicher Schichtdicke auf plane Glasplatten aufgetragen werden. Ferner muß für den Versuch der Neigungswinkel so eingestellt sein, daß die Laufzeit nicht wesentlich mehr als 20 Sek. beträgt. Die erste Messung wird 15—20 Sek. nach dem Auftragen des Filmes ausgeführt. Die Filmdicke beeinflußt das Resultat nur mäßig.

Eine Vorrichtung zur Kälteprüfung von Anstrichen gibt W. C. Norris[2]) an. Sie besteht aus einem korkisolierten Behälter, der einen Raum zur Aufnahme von Anstrichtafeln, zwei Kohlensäurebehälter, ein kontinuierlich arbeitendes Luftzirkulationssystem, sowie einen intermittierenden Kühlkreis enthält. Das Kühlmittel ist festes Kohlendioxyd. Die Vorrichtung dient hauptsächlich zur Kälteprüfung lackierter Sperrholztafeln.

Vereinfachte Prüfmethoden für Anstrichfilme bespricht E. Roßmann[3]). Nach Ansicht des Verfassers gestattet die Schlagfestigkeitsprüfung nach F. J. Peters auf einfache Weise Vergleichsmessungen. Die Prüfung von mechanisch stark beanspruchten Farbfilmen mittels der Blechprüfmaschine von A. M. Erichsen ist jedoch genauer, wenn die sorgfältige Beobachtung der Tiefung durch eine Lupe ermöglicht wird und alle anderen Faktoren, wie Schicht- und Blechdicke, Temperatur und relative Feuchtigkeit, konstant gehalten werden. Die Maschine gibt auch relative Zahlen über die Haftfestigkeit. Die für den Holz- und Eisenschutz besonders wichtige Wasserempfindlichkeit der Anstrichfilme ergibt sich als Wasserdampf- und Wasserdurchlässigkeit sowie als Quellung, Erweichung und Ablösung der Filme. Vorbedingung für die vergleichende Prüfung von Rostschutzfarben ist die Ermittlung der Gesamtdicke des Filmes.

Einen Überblick über die chemische Untersuchung von Anstrichstoffen gibt Hans Wagner[4]). Geringe Schwierigkeiten macht die Untersuchung mineralischer Farbkörper. Die Prüfung organischer Pigmente setzt stets langjährige Erfahrung voraus. Allgemeingültige Untersuchungsverfahren gibt es nicht. Als sicherster Weg erweist sich die Spektroskopie. Über Korngestalt und Struktur eines Pigments sind mit Hilfe des Polarisationsmikroskops am sichersten Aussagen zu machen. Für die Korngrößenbestimmung hat sich die einfache Sedi-

[1]) Paint Technol. **1**, 387 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4299 (1937). — [2]) Americ. Paint Journ. **21**, 7 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3675 (1937). — [3]) Angew. Chem. **50**, 627 (1937). — [4]) Chem. Ztg. **61**, 485 (1937).

mentation mit Berechnung nach der Stokesschen Formel als ungenügend erwiesen, während das ebenfalls nach Stokes berechnete Pipetteverfahren von A. H. M. Andreasen[1]) hervorragend geeignet befunden wurde. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die Untersuchung der neuen Austauschstoffe noch viele Anforderungen an den analytischen Chemiker stellt.

Einige Eigenschaften und Prüfverfahren von Markierungsfarben gibt E. F. Hickson[2]) an. Zur Prüfung auf Haltbarkeit wurden Farben, die zur Markierung auf Straßen verwendet werden sollten, in parallelen Streifen senkrecht zur Fahrbahn auf den Straßenbelag, der teils aus Beton und teils aus Zement bestand, aufgetragen. Auf der Straße verkehrten in 8 Tagesstunden etwa 4600 Wagen. Im allgemeinen hielten die Farben auf Bitumen wesentlich besser als auf Beton. Die beste Farbe, die aus Harz-Holzöllack mit Lithopone, Zinkoxyd und Kieselsäure bestand, hielt ungefähr 3 Monate. Zur Prüfung auf die Abreibbarkeit der Markierungsfarben wurde ein Gerät verwendet, das auch zur Messung der relativen Abnutzung von Sohlenleder gebraucht wird. Ein mit Gummiring und Schleifmittel versehenes Rad dreht sich mit 1600 Umdrehungen je Stde. bei einer Gesamtbelastung von 40 englischen Pfund über dem zu prüfenden Anstrich, der sich auf einer frei drehbaren und bremsbaren Scheibe befindet. Als gute Markierungsfarbe gilt ein Anstrichfilm von 0,01 Zoll Dicke, der nach 30000 Umdrehungen in rund 12 Stdn. nicht bis auf die Unterlage durchgescheuert ist. Bei starker Beanspruchung muß auf die Abreibefestigkeit größerer Wert gelegt werden als auf die Witterungsbeständigkeit. Als Schnellmethode für das Laboratorium wird vorgeschlagen, die Anstrichfilme einer Wechselfolge aus täglich 6 Stdn. Kohlebogenlicht und gleichzeitiger Berieselung mit Wasser sowie einer 16stündigen Abschürfung auszusetzen.

Die Prüfung von Chlorkautschuklacken bearbeitet A. V. Blom[3]). Zur Bestimmung von Poren in Chlorkautschuklacken werden eiserne Rundstäbe von etwa 15 *mm* Durchmesser und 200 *mm* Länge nach sauberem Abschmirgeln durch Tauchen lackiert. Ist der Film völlig durchgetrocknet, so taucht man den lackierten Teil in eine 0,5%ige Kupfersulfatlösung. Schon nach etwa 4 Stdn. wird jede Pore durch Kupferausscheidung sichtbar. Bei elastischen Filmen kann man häufig als Vorstufe zunächst eine kleine Blase wahrnehmen; läßt man die Reaktion einen ganzen Tag weiterlaufen, so wächst aus jeder Pore ein baumähnliches Gebilde heraus. Die Methode eignet sich auch zur Beurteilung von Teer- und Bitumenanstrichen.

Maschinen zur Messung der Dehnbarkeit von organischen Anstrichfilmen werden von E. A. Schuh und H. C. Theuerer[4]) konstruiert. Die eine eignet sich zur Ausführung der Dornbiegeprobe und die andere zur Bestimmung der Zugfestigkeit.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 205 (1933); **97**, 444 (1934). — [2]) Journ. Res. nat. Bureau of Standards **19**, 21 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3532 (1937). — [3]) Farben Ztg. **41**, 939 (1936). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 9 (1937).

In einer Abhandlung über die Bestimmung von Größe der Micellen durch Quellung der Filme lehnt S. Papkow[1]) die von P. Wosskressenski[2]) beschriebene Methode zur Bestimmung der relativen Micellengröße durch Quellung wegen der Unrichtigkeit der theoretischen Voraussetzungen ab.

Porigkeitsproben für mit Zink überzogenes Eisen ist der Titel einer Arbeit von W. A. Koehler und R. O. Burford[3]). Die Prüfung beruht darauf, daß auf die zu untersuchenden Proben oder Werkstücke mit Agar-Agar, Kaliumferricyanid und Natriumchlorid imprägnierte Filtrierpapiere aufgequetscht und dann als Anode geschaltet werden. Sobald der Strom fließt, entstehen überall dort, wo Poren vorhanden sind, blaue Flecke.

Eine andere Methode zum Anzeigen von Poren in schützenden Überzügen hat die I. G. Farbenindustrie A.-G.[4]) zum Patent angemeldet. Das einfache Verfahren beruht darauf, daß Gegenstände, die durch Verbleiung, Verzinnung, Emaillierung, Gummierung oder ähnliche Verfahren Überzüge erhalten haben, in eine Lösung eingetaucht werden, die fähig ist, mit einer zweiten Lösung einen Farbumschlag zu geben. Wird nun nach einiger Zeit die erste Lösung entfernt und diese zweite Lösung aufgetragen, so müssen an den Stellen, wo Reste der ersten Lösung verblieben sind, also Poren auftreten, Färbungen sichtbar werden. Man kann z. B. einen homogen verbleiten Gegenstand mit Schwefelsäure einstreichen, die Säure nach 24 Stdn. mit einem Wasserstrahl wieder abspülen und nach dem Trocknen des Gegenstandes eine Kongorotlösung, der Leim zugesetzt ist, oder eine mit Kongorot angefärbte Titanweißaufschwemmung auftragen. Im Verlauf einiger Stunden heben sich die porigen Stellen durch ihre blaue Farbe scharf ab.

Die Prüfverfahren der großen französischen Eisenbahnlinien zur Kontrolle bei der Übernahme von galvanischen Nickel- und Chromüberzügen teilt M. P. Biget[5]) mit. Die Überzugsdicke wird durch das sogenannte Tropfenverfahren ermittelt, und zwar verfährt man bei der Prüfung einer Vernicklung folgendermaßen: Auf die mit Alkohol-Äther entfettete Stelle des zu prüfenden Werkstückes bringt man einen Tropfen der Prüflösung, die aus 80 *ccm* Salpetersäure-Monohydrat, 20 *ccm* Schwefelsäure von 66° Bé und 40 *ccm* destilliertem Wasser besteht. Man läßt den Tropfen 1 Min. lang einwirken, trocknet ab und wiederholt die Behandlung so lange, bis das Metall der Unterlage freigelegt ist. Die Prüfung der Dicke eines Chromüberzuges wird mit einer Lösung aus 40 *ccm* Salzsäure von 20° Bé und 60 *ccm* Wasser nach dem gleichen Prinzip durchgeführt. Eine gewöhnliche Vernicklung soll mindestens dem zweiten Tropfen widerstehen. Als starke

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 518 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2710 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 295 (1938). — [3]) Trans. Americ. Electrochem. Soc. **70**, 22 (1936). — [4]) D. R. P. 643031 (1937). — [5]) Rev. Métallurg. **34**, 478 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 172 (1938).

Vernicklung wird eine Nickelschicht von 10—20 μ bezeichnet; sie soll mindestens dem vierten Tropfen widerstehen.

Eine Ergänzung zu dieser Mitteilung bringt die Arbeit: Die Tropfenprobe für galvanische Nickelüberzüge und die Normungen der französischen Eisenbahnen von M. Ballay[1]). Unter Einhaltung genauer Versuchsbedingungen sind die Resultate mit der Tropfenprobe außerordentlich zuverlässig. So sollen die Lösungen mindestens einen Tag vor der Ausführung der Proben vorbereitet werden und nicht älter als drei Monate sein. Vergleichende Versuche ergaben, daß die Lösungsgeschwindigkeit von der Temperatur sehr stark abhängig ist. Deshalb soll sowohl die Lösung als auch das zu prüfende Werkstück vor dem Versuch längere Zeit in einem gleichmäßig erwärmten Raum verbleiben.

Das Prinzip dieser Methode wird in einer Arbeit über die Bestimmung der Dicke von Überzügen von S. G. Clarke[2]) modifiziert und verallgemeinert[3]). In der neuen Ausführung wird sie B. N. F. -Strahlprobe für Nickel und andere Überzüge genannt. Man läßt die Reagenslösung aus einer Bürette in einem dünnen Strahl auf das Probestück fließen, das in einem Winkel von 45° mit der Horizontalen eingespannt ist, und beobachtet in Intervallen von 5—10 Sek. die Veränderungen des Überzuges. An Hand von Eichkurven, welche die bis zur Durchdringung eines Niederschlags von 2,5 μ bei verschiedenen Temperaturen nötigen Zeiten darstellen, kann die Überzugsdicke entnommen werden. Die Lösungsmittel sind je nach der Art des Niederschlags und der Unterlage verschieden zusammengesetzt. Als Beispiele werden angegeben: Für Nickel eine Lösung aus 150 *g* Ferrichlorid in 1 *l* Wasser und 100 *g* Kupfersulfat in 250 *ccm* Eisessig. Ist das Grundmetall Stahl, so ist das Ende der Probe an dem Auftreten eines Kupferfleckens zu erkennen, der einige Sekunden nach dem Abstellen des Flüssigkeitsstrahles erscheint. Wenn das Grundmetall Aluminium oder Zinkspritzgußmetall ist, so entsteht ein schwarzer Fleck. Besteht der Überzug aus Glanznickel nach M. Schlötter, so ergibt die Probe abweichende Werte. Für Kupfer als Überzug auf Nickel, Aluminium und Zink dient als Reagens die gleiche Lösung wie zur Prüfung von Nickelüberzügen. Ist das Kupfer auf Stahl niedergeschlagen, so wird eine Lösung verwendet, die im Liter Wasser 150 *g* Ferrichlorid, 20 *g* Antimontrioxyd, 200 *ccm* Salzsäure und 250 *ccm* Eisessig enthält. Die Testlösung für Cadmium besteht aus 17,5 *g* Ammoniumnitrat und 17,5 *ccm* n-Salzsäure, die für Zink aus 70 *g* Ammoniumnitrat und 70 *ccm* n-Salzsäure, beide in je 1 *l* Wasser. L. Hänel.

Senfgas. Ein Patent zum Nachweis von Senfgas (Yperit) hat O. H. Dräger[4]) angemeldet. Die zu prüfenden Gase werden durch ein Gel (Silicagel) mit stark absorbierender Wirkung geleitet. Das Gel

[1]) Rev. Métallurg. **34**, 481 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I. 172 (1938). — [2]) Metal Ind. London **49**, 419 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1000 (1937). — [3]) Vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **109**, 300 (1937). — [4]) A. P. 2054885 (1933).

ist mit einem die Farbe ändernden Metallsalz imprägniert, z. B. mit 5%iger Aurichloridlösung oder Salzen des Palladiums, des Platins oder des einwertigen Kupfers. Wird der Überschuß des Aurichlorids mit Hypochlorit oder mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört, so lassen sich durch die auftretende Blaufärbung auch sehr kleine Mengen Yperit nachweisen. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Es gelingt noch in der Luft, die durch ein vergiftetes Tuch oder Gewebe geleitet wurde, das Yperit zu erkennen.

Eine kritische Untersuchung und vereinfachte Ausführung der Goldchloridreaktion auf Senfgas führt H. L. Ligtenberg[1]) aus. Auf der Methode von Martha Obermüller[2]) fußend, wird eine Ausführungsform der Goldchloridreaktion angegeben, nach der sich ohne Nebelfilter noch 4 *mg* Dichlordiäthylsulfid im Kubikmeter Luft, bei Erde oder Mauerwerk noch 4 *mg/qm*, nachweisen lassen. Mit Nebelfilter liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei 8 *mg*. Die Reaktion ist spezifisch und kann im Ernstfall auch von einigermaßen geübten Laien ausgeführt werden. L. Hänel.

Korrosion. Eine Schnellprüfungsmethode bei Korrosionsuntersuchungen schildert W. Palmaer[3]). Auf Grund ausführlicher theoretischer Erwägungen verfolgt er die Rostungsgeschwindigkeit des Eisens durch Messen des Sauerstoffverbrauchs innerhalb einer bestimmten Zeit. Er taucht das polierte und entfettete Probestück in destilliertes Wasser, in 0,5 n-Kochsalz- und in 5,5 n-Calciumchloridlösung (also eine Lösung von maximaler elektrischer Leitfähigkeit) ein, befeuchtet damit und tupft nun vorsichtig ab, so daß am unteren Ende noch ein Tröpfchen Flüssigkeit hängen bleibt. Auf diese Weise bleibt ein Flüssigkeitshäutchen von 0,02 *mm* Dicke haften. Man bringt nun das Probestück in die „Rostkammer", ein Glasgefäß, das mit Gummistopfen und Quecksilberverschluß gedichtet und mit einem Meßrohr, Druck-Ausgleichsrohr, Hilfsmanometer und Zuleitungsstutzen zum Nachfüllen von Sauerstoff versehen ist. Der Boden der „Rostkammer" wird mit einigen Kubikzentimetern der benutzten Flüssigkeit bedeckt, um konstanten Wasserdampfdruck zu erhalten; das Ganze ist in einen Thermostaten eingebaut, der am besten auf Zimmertemperatur gehalten wird. — Versuchsergebnisse: Mit fortschreitender Zeit verlangsamt sich die Rostungsgeschwindigkeit mit wachsender Rostschichtdicke. Über die Ergebnisse der Rostungsgeschwindigkeitsprüfung bei oben genannten Flüssigkeiten wird im Original berichtet, wobei bemerkt wird, daß bei Verwendung von Calciumchloridlösung sich die Oberfläche des Metalls mit einer Schicht unlöslichen Calciumoxychlorids bedeckt, weshalb bei weiteren Versuchen mit Erfolg eine entsprechende 5,5 n-Lithiumchloridlösung Verwendung fand. Zum Schluß gibt Palmaer eine ganz einfache Modifikation seines Apparates an; dieser besteht aus einem Glaszylinder, der mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen werden kann. In der Bohrung hängt an einem Baumwolle-

[1]) Pharm. Weekbl. **73**, 1594 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1623 (1937). — [2]) Angew. Chem. **49**, 162 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 149 (1937/38). — [3]) Korrosion u. Metallschutz **12**, 139 (1936).

faden das polierte, entfettete Probestück. Der Zylinder ist so hoch mit der Flüssigkeit gefüllt, daß man das am Baumwollefaden hängende Probestück eintauchen kann. Man zieht es dann, ohne es mit den Fingern zu berühren, hoch, tupft es mit Filtrierpapier vorsichtig ab und hängt es in den Luftraum des Zylinders ein. Man kann dann das von Tag zu Tag fortschreitende Rosten beobachten. Auch kann man nach E. Heyn und O. Bauer[1]) durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nach verschieden langen Korrosionsperioden eine Kontrolle bekommen. — Tabellen, Schaubilder und Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Korrosionsuntersuchungsmethoden erörtern H. E. Searle und F. L. La Que[2]): Sie bringen die zu prüfenden Metallproben in die Form von Kreisscheiben von 5,68 *mm* ∅ mit einem zentralen Loch von 8 *mm* ∅ und 0,8 *mm* Dicke. Diese Scheiben werden auf eine in Konsolen isoliert liegende, mit einem isolierenden Rohr überzogene Stange derart aufgereiht, daß zwischen jeder Musterscheibe ein Ring liegt, der die Scheiben in regelmäßigem Abstand voneinander hält. Das ganze System liegt waagerecht, damit nach dem Eintauchen und Wiederherausheben ein Tröpfeln von einer Scheibe auf die andere vermieden wird. Die Metallteile sind meist aus Nickel, Monelmetall (mit 18% Chrom und 8% Nickel) oder rostfreiem Stahl; als Isoliermaterial wird Bakelit, Porzellan und Glas verwendet. Die Muster — man kann auch Plattenpaare aus verschiedenem Metall, zusammengelötete oder geschweißte Metallpaare der Prüfung unterwerfen — werden nötigenfalls auf der Oberfläche nachpoliert, gescheuert, mit Wasser und Alkohol-Äthermischung gespült, getrocknet und auf ± 0,0001 *g* genau gewogen. Nach der Prüfung wird das etwa anhängende Korrosionsprodukt durch Bürsten oder Reiben vorsichtig entfernt; dann wird die Metallprobe abgespült, getrocknet und wieder gewogen. Obgleich der so festgestellte Gewichtsverlust als Hauptmaß der Korrosion gilt, so ist doch die Prüfung jedes Musters auf Mattstellen, auf Gruben und auf die Art der Korrosionsprodukte vorzunehmen; besonders sind Grubenumfang, Inhalt und Tiefe mit dem Meßmikroskop festzustellen und die Ursache dieser Grubenbildung, ob durch die Körnung des Metalls oder durch Ungleichmäßigkeit des Materials (Entzinkung) verursacht, zu ermitteln. Daran haben sich noch Materialprüfungen, wie Biegeproben anzuschließen. Das geschilderte Verfahren ist vielseitiger Anwendung fähig. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Eine neue Methode zur Korrosionsmessung von Metallen teilt W. R. van Wijk[3]) mit. Das Metall wird in Form von sehr dünnen Häutchen auf Glasplatten aufgebracht, indem man sorgfältig gereinigte Glasplatten in eine geeignete Vakuumglocke einsetzt und in hohem Vakuum (10^{-4} *mm* Quecksilbersäule) ein Stückchen des zu untersuchenden Metalls in einer elektrisch zu heizenden Wolframdrahtrolle verdampft. Die Verdampfungstemperatur liegt dann etwa bei dem Schmelzpunkt des betreffenden Metalls. Man heizt langsam, damit die sonst zu rasch ent-

[1]) Mitt. Mat.-Prüf.-Amt **26**, 1 (1907); **28**, 62 (1910). — [2]) Proc. Americ. Soc. Testing Materials **35**, II, 249 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 48 (1935).

wickelten Metalldämpfe das Vakuum nicht verderben oder gröbere Metallteile vom Wolframdraht abgeschleudert werden. Man bewahrt die nicht sofort zu benutzenden metallbedeckten Glasplatten unter Petroleum auf, welches vorher mit Natrium behandelt worden war, widrigenfalls bei Kupfer und Zink nach wenigen Wochen Korrosion eintritt. Für Eisenüberzüge verwendete van Wijk Blumendraht und bekam Schichten von $4-8 \times 10^{-6}$ *cm* Dicke. Eisen und Kupfer lieferten gute Überzüge, Zink gab anfangs beim Sublimieren bei Zimmertemperatur Schwierigkeiten, welche durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff in einem zu diesem Zweck etwas abgeänderten Apparat überwunden wurden. Dabei wurde beobachtet, daß die Ausbreitung der Zinkschicht nicht gleichmäßig, sondern gewissermaßen von Kondensationskernen aus geschah. Es gelang, durch Heizen der Vakuumglocke von außen durch eine dem Haartrockenapparat „Föhn" nachgebildete Vorrichtung die Ausbreitung der Metallschicht zu beschleunigen. Wichtig ist Einhaltung des richtigen Vakuums, welches nicht unter 10^{-4} *mm* gehen sollte. Bei 10^{-2} *mm* Druck Quecksilbersäule nimmt der Metallüberzug schon eine mattschwarze Farbe an und wird unzusammenhängend, bei noch geringerem Vakuum oxydieren sich das Metall und der Wolframdraht an der Luft. — van Wijk gibt nun zunächst ein Verfahren zur Messung der Lichtdurchlässigkeit der so erhaltenen Metallschichten. Dann führt van Wijk eine Reihe von Dieselmotortreibölen auf und stellt den Einfluß der Einwirkungszeit und die Beziehungen zwischen ihrem Säuregrad und ihrer Korrosionswirkung fest; er findet, daß letztere nur wenigen Zehntelprozenten von der dem Säuregrad entsprechenden Möglichkeit an Eisenaufnahme entspricht, so daß die für die Korrosion verantwortliche Ursache nicht festzustellen ist. — Hinsichtlich der Benutzung von Legierungen wird noch folgendes bemerkt: Bei Messing sublimiert zuerst das flüchtigere Zink und dann das schwerer flüchtige Kupfer, so daß die Schicht zuerst auf der Glasseite weiß, auf der anderen rot erscheint; aber nach etwa 2stündigem Erhitzen auf 100^0 C ist kein Farbunterschied der beiden Seiten der sublimierten Schicht mehr zu bemerken, beide zeigen die gleichmäßige Messingfarbe. Ähnlich verhielt sich ein kohlenstoffhaltiger Stahl. Die Arbeit schließt mit der Bemerkung, daß die Fehlergrenze der Methode bei der Größenordnung um $1{,}5 \times 10^{-7}$ *cm* liegt, was vorläufig vollauf genügt zur Einteilung der korrosiven Eigenschaften von Produkten und zur Kontrolle eines quantitativen Veredelungsprozesses. Ausführliches über Ermittlung und Errechnung der Konstanten, sowie Tabellen über Versuche befinden sich im Original.

Prüfungsmethoden zur Feststellung der Widerstandsfähigkeit von Phosphatüberzügen schildert H. J. Lodeesen[1]). a) Die Prüfung in durchlüftetem Wasser geschieht in einem Glas, das mit destilliertem Wasser gefüllt ist und von gefilterter, durch Durchdrücken durch einen porösen Tonzylinder in feine Bläschen zerteilter Luft bei konstanter Temperatur von 25^0 C durchströmt wird. Das zur Beurteilung von Phosphatüberzügen zu prüfende Werkstück hängt an

[1]) Korrosion u. Metallschutz **12**, 219 (1936).

Schnüren völlig unter der Wasseroberfläche. — b) Beschleunigte Prüfung mit 3%iger Kochsalzlösung; wie oben, nur statt destilliertem Wasser wird die genannte Kochsalzlösung verwendet. Diese Prüfung dient zur Beurteilung nicht nachbehandelter Phosphatüberzüge. — c) Salzsprühnebelprüfung zur Beurteilung von Überzügen, die besonders feuchten Einflüssen (salzhaltiger Luft oder Salzwasser) ausgesetzt sind. In einem Raum von etwa $1{,}2 \times 1{,}8 \times 1{,}8$ *m* ist in einer Ecke ein Zerstäuber für die 20%ige Kochsalzlösung angeordnet. Man arbeitet bei Zimmertemperatur und prüft die Prüfplatten einen Tag um den anderen. — d) Beschleunigte Salzsprühnebelprüfung: Die Salzlösung wird elektrisch auf etwa 43° C geheizt; die Wirkung ist gegenüber der vorigen Anordnung etwa die fünffache. — e) Feuchtigkeitsprüfung: In einem Raum, der durch Dampfstrahl und Thermostat auf 37,9° C und 100% Luftfeuchtigkeit gehalten wird, stellt man an den Prüfplatten fest, ob Fremdstoffe auf der Oberfläche zurückgeblieben sind, die die Ursache zu Korrosionsstellen geben. Die Parker-Rust-Proof. Comp. arbeitet bei Temperaturen von 82,2—93,3° C und legt die Prüfkörper auf Kühlrohre auf, so daß fortwährendes Schwitzen stattfindet; man untersucht dann die Probestücke täglich auf Blasenbildung oder andere Mängelanzeigen. — f) Tränkprüfung: Man stellt die Prüfkörper so in einen mit 37,9° C warmem Wasser gefüllten Trog, daß sie 50—75 *mm* weit herausragen oder ganz eintauchen und prüft sie täglich auf Angriff. — g) Alterungsprüfung: 6tägiges Erhitzen auf 135° C. Man nimmt die Prüfkörper alle Tages heraus und prüft durch stoßartiges Anschlagen, ob sich Sprünge, Risse oder Abschuppungen zeigen. — h) Biege- und Schlagprüfung: Das Biegen geschieht mit einer Spezial-Biegemaschine „British Standard specifications No. 258", die aus zwei durch Scharniere verbundenen Tafeln besteht, die buchartig auf- und zugeklappt werden können. Die Schlagvorrichtung besteht aus zwei parallelen senkrechten Säulen, zwischen denen ein Amboß steht, auf dem die zu prüfende Tafel ruht. Eine Säule trägt eine Zoll- oder Zentimetereinteilung. Ein Fallhammer von 1580 *g* Gewicht fällt die durch die Maßeinteilung gemessene Strecke von etwa 510 *mm* herab mit einer Schlagspitze in Form einer stumpfgeschliffenen Kappe von 15,9 *mm* ∅ und 165 *g* Gewicht. — i) Prüfung des Haftvermögens: Man macht sechs gerade Schrammen von je 2 *cm* Länge und 0,5 *mm* Abstand bei Raumtemperatur in horizontaler und bei 90° C in vertikaler Richtung. Wird nun mit einer scharfen Messerschneide quer über diese vorgeritzten Felder geritzt, so löst sich der schlecht haftende Überzug in Form von Quadraten von der Unterlage ab. Die bonderisierte Oberfläche zeigt sich bei dieser Prüfung überlegen; praktisch verliert hierbei kein Quadrat seinen Belag. — k) Die Freiluftprüfung: Dazu ist häufig 1 Jahr Zeit erforderlich. Man setzt die Überzüge mit verschiedenen Deckanstrichen der Luft aus, meist in der Richtung nach Süden in besonderen Gestellen unter 45° Neigung, die durch ein Zinkdach teilweise geschützt sind, so daß man Vergleiche zwischen den geschützten und ungeschützten Teilen erhalten kann. Die Untersuchungen werden meist in Florida ausgeführt, da dort die Einwirkungen doppelt so stark

sind wie in anderen Gegenden. Man prüft monatlich. — Auch andere Prüfmethoden über den Einfluß der Wärme auf die Biegefähigkeit u. a. werden zuweilen ausgeführt. Die Arbeit bringt dann eine Reihe von Prüfergebnissen aus der Praxis.

Über den Verlauf der Korrosion an Hand von Kontaktphotographien berichtet Nathalie Goldowski[1]). Die Versuchsproben wurden aus einem Blech von 65 × 215 *mm* durch Zusammenschweißen zu einem Hohlzylinder geformt, wobei die Schweißstelle durch Glühbehandlung normalisiert wurde. Die Formen werden zunächst poliert und dann auf einen zentrierten Dorn auf 0,1 *mm* Wandstärke abgedreht, wobei eine Abweichung von 0,01 statthaben darf; meist wird aber 5% nicht überschritten. Die Proben bringt man in Prüfgefäße, die in einen Halter eingespannt sind und mittels eines Elektromotors bewegt werden. Man beschickt die Gefäße mit der Prüfflüssigkeit — unter Sauerstoffzufuhr stehendes künstliches Meerwasser — und verschließt sie mit einem geteilten Hartgummideckel, durch den ein Capillarrohr zur Sauerstoffzufuhr durchführt. Dann sättigt man die Lösung mit Sauerstoff, was an der eintretenden Trübung der Flüssigkeit zu erkennen ist. An dem Zuleitungsrohr sind mittels Celluloidhaken die Metallblechproben aufgehängt. Die Prüfgefäße stehen in einer Batterie zu zwölfen in einem elektrisch geheizten Trockenschrank oder Thermostaten, der auf konstanter Temperatur gehalten wird und mit wassergefüllten Schalen zum Feuchthalten der Atmosphäre versehen ist. Man entfettet die Versuchsproben mit Benzin, behandelt sie hierauf mit kochender 0,5 n-Sodalösung und beizt sie dann mit 50%iger Salpetersäure, worauf sie mit reichlich Wasser säurefrei gespült werden müssen. Das Beizen unterbleibt, wenn man etwa die bestimmte natürliche Metalloberfläche untersuchen will. Als Korrosionsflüssigkeit dient 3%ige Kochsalzlösung mit einem Zusatz von 0,3% Magnesiumchlorid, welche dann durch Zusatz einiger Tropfen Sodalösung auf den p_H-Wert 8,0 eingestellt wird. Jedes Prüfstück steht in 800 *ccm* Prüfflüssigkeit. Die Temperatur wird auf 30° C gehalten. Nach der Einwirkung, deren Dauer 5—6 Tage beträgt, werden die Proben aus der Lösung genommen, gewaschen, getrocknet, gewogen und photographiert; gegebenenfalls wird der Versuch bis zum Eintritt eines genügend starken Angriffs fortgeführt. — Beim Photographieren hat das Photopapier dem Prüfkörper gut anzuliegen, damit die entstandenen Löcher sich scharf abzeichnen und nicht durch Lichtzerstreuung größer erscheinen. Die Methode erlaubt, durch Wägung und durch das Lichtbild die Korrosionswirkung quantitativ festzustellen. Die Angriffe zeigen sich in zwei Hauptformen: Entweder entstehen einzelne, sich immer weiter vergrößernde Angriffsstellen oder es bilden sich zahlreiche nadelstichartige Angriffspunkte. Der erstgenannte Angriff verläuft nach einer parabolischen Funktion, letzterer nach einer Exponentialfunktion. Reinere Leichtmetalle neigen mehr zum ersten Typus, unreinere und Eisenlegierungen meist zu letzterem. Die Erosion, d. h. die gleichmäßige Aufzehrung des Metalls durch Lösung, und die Korrosion infolge Werkstoffungleichheit

[1]) Korrosion u. Metallschutz **12**, 108 (1936).

des Probekörpers bringen natürlich ihre Einwirkung nebenbei zur Geltung. Zahlreiche Tabellen und Photos sind der Arbeit beigegeben.

Über die Anwendung von Methoden mikroskopischer Analysen zum Studium der Korrosion von leichten Aluminiumlegierungen berichtet H. Fournier[1]). Benutzt wurde der Apparat von H. Thyssen und J. Bourdouxhe[2]) mit geringer Abänderung. Der Verfasser verwendet bei Anwendung der Methode auf Aluminiumleichtmetall-Legierungen eine 10%ige Kochsalzlösung und führt die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels der Lackbildung mit Hämatoxylin in gepufferter Lösung nach E. Naumann[3]) aus.

Über den Tropfenversuch berichtet U. R. Evans[4]). Die zahlreichen Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Den relativen Wert von Kurzzeit- und Freiluftkorrosionsversuchen stellt W. Blum[5]) fest; er bringt eine eingehende Diskussion über die Bedeutung der Kurzzeit-Korrosionsprüfung zur Bestimmung des Korrosionswiderstandes von metallischen Überzügen und kommt zu der Schlußfolgerung, daß alle derartigen Prüfmethoden nur relative Zahlenwerte für gleiche oder ähnliche Überzüge ergeben und daß von allen derartigen Kurzprüfungen das Salzsprühregen-Verfahren den Anforderungen, die an derartige Kurzprüfungen gestellt werden müssen, nämlich Eindeutigkeit, Schnelligkeit, Reproduzierbarkeit und Billigkeit, am nächsten kommt. Es kann daher auch zur Untersuchung plattierter Bleche ohne Bedenken angewendet werden,

Die coloriskopische Methode für die Untersuchung der Korrosion von Metallen bespricht Nathalie Goldowski[6]). Auf der Oberfläche eines korrodierten Metalls ist die Verteilung der Wasserstoff-Ionen ungleichmäßig. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist an den Stellen größten Angriffs am stärksten. Um diese ungleichmäßige Verteilung deutlich zu machen, verwendet man eine mit Gelatine versetzte Indikatorlösung; vor deren Aufbringen sind die zu untersuchenden Flächen zu säubern und zu entfetten. Zum Lösen der Gelatine ist die Flüssigkeit zu benutzen, deren korrodierende Wirkung festgestellt werden soll. Der Vorteil der Methode ist, daß sich die Korrosion lokalisieren läßt und daß auch fertige Werkstücke untersucht werden können.

K. Fresenius.

Die Isolierung und Untersuchung der Lignosulfosäuren der Sulfitzellstoffablaugen hat O. J. Borodina[7]) bearbeitet. Zur Vorreinigung werden die Ablaugen auf 28,6° Bé im Vakuum eingedampft, dann wird das Calcium mit Ammoniumoxalat bei Raumtemperatur abgeschieden (Erhitzen bei Ausfällung des Calciums führt zur Zersetzung der organischen Substanz). Das von Calcium und Magnesium befreite Filtrat wird erneut

[1]) Compt. rend. **202**, 1792 (1936). — [2]) Rev. univ. des Mines **19**, 63 (1928). — [3]) Chem. Ztg. **57**, 315 (1933). — [4]) Rev. Métallurgie **33**, 217 (1936). — [5]) Monthly Rev. Americ. Electro-Platers Soc. **23**, Nr. 5, 8 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3356 (1936). — [6]) Nature 1936, I, 557; durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2221 (1936). — [7]) Zentralwiss. Forsch. Inst. Leder-Ind. (russ.) Nr. 4, 98 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4104 (1936).

auf 26—28° Bé eingedampft; die freien Lignosulfosäuren werden nach M. Hönig und J. Spitzer[1]) ausgeschieden. K. Fresenius.

Über die Analyse von Sulfitablaugen berichten A. M. Partansky und H. K. Benson[2]). Nach Erörterungen bisheriger Arbeiten entwickeln die Verfasser einen systematischen Gang zur Untersuchung, der im Original einzusehen ist. K. Fresenius.

Düngemittel. Über die Bestimmung der freien Säure im Superphosphat und eine neue Extraktionsmethode berichtet H. Lehrecke[3]). Unter „freier Säure" versteht der Verfasser die Acidität des Superphosphates gegenüber der des primären Calciumphosphates, ausgedrückt als freie Phosphorsäure in Prozenten P_2O_5. Diese Definition dürfte nach Ansicht des Verfassers ihre Berechtigung haben, da ja Superphosphat keinerlei andere Säuren enthält oder höchstens nur Spuren von Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure aufweist. Zur Bestimmung der freien Säure in Superphosphat verwendet man heute immer noch die vom Verein deutscher Düngerfabrikanten[4]) empfohlene Methode. Nach dieser löst man 1 *g* Superphosphat in 50 *ccm* Wasser, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 *ccm* und titriert mit 0,5 n-Natronlauge und Methylorange als Indikator bis zur Absättigung der ersten Valenz der Phosphorsäure. Gegen diese einfache Methode wurde nun von verschiedener Seite der Einwand erhoben, daß das Wasser als Extraktionsmittel für Phosphorsäure nicht geeignet sei, da es aus den übrigen Phosphorsäureverbindungen des Superphosphates freie Phosphorsäure abspalte. Aus diesem Grunde haben viele Autoren vorgeschlagen, das Wasser durch ein anderes Extraktionsmittel zu ersetzen. Zur Verwendung kam in der Hauptsache ein Gemisch aus Alkohol und Äther, ferner Aceton und Äthylformiat. Alle diese Methoden haben jedoch einer genauen Nachprüfung nicht standgehalten, weshalb der Verfasser eine neue Methode ausgearbeitet hat, die nach seiner Auffassung als einwandfrei zu betrachten ist.

In der von Lehrecke ausgearbeiteten Methode verwendet man als Lösungsmittel für die freie Säure einen Alkohol der isocyclischen Reihe, nämlich Cyclohexanol: $C_6H_{11}.OH$. Dieses besitzt die für den vorliegenden Zweck vorteilhaften Eigenschaften einer niedrigen Dampftension, einer guten Stabilität und eines ausgeprägten Lösungsvermögens für die Phosphorsäure, aber nicht für die übrigen Verbindungen des Superphosphates. — Von Einfluß auf die Ergebnisse der Bestimmung der freien Säure ist ferner die Korngröße des Superphosphates und seine Benetzbarkeit durch das Extraktionsmittel — ein Faktor, der bis jetzt überhaupt unberücksichtigt geblieben ist. Verwendet man nur Wasser als Lösungsmittel, so spielen Korngröße und Benetzbarkeit keine erhebliche Rolle, wohl aber bei Verwendung organischer Extraktionsmittel. Hier

[1]) Monatsh. f. Chem. **39**, 1 (1918). — [2]) Paper Trade Journ. **102**, H. 7, 29 (1936). — [3]) Angew. Chem. **49**, 620 (1936). — [4]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, S. 14 (1920); A. Suchier, Die Analysenmethoden der Düngemittel, S. 20 (1931); L. Schucht, Die Fabrikation des Superphosphates, 3. Aufl., S. 329 (1909).

stehen dem Eindringen in die Poren und der Vermischung der Superphosphate mit der flüssigen Phase mehr oder minder große Oberflächenspannungen entgegen. Für eine einwandfreie Bestimmung ist daher eine genügende und gleichmäßige Zerkleinerung des Superphosphatkornes Voraussetzung.

Die von Lehrecke ausgearbeitete Methode ist folgende: 2 *g* Superphosphat werden in einem kleinen Mörser mit 50 *ccm* Cyclohexanol etwa 5 Min. gut verrieben. Hierauf füllt man das Gemisch in zwei Gläser einer Laboratoriumszentrifuge von je 30 *ccm* Inhalt und zentrifugiert etwa 15 Min. Man gießt oder pipettiert von der überstehenden klaren Lösung insgesamt 25 *ccm* (= 1 *g* Superphosphat) ab und schüttelt diese 30 Min. mit 250 *ccm* Wasser aus. Man titriert nunmehr die wäßrige Lösung, ohne vorherige Trennung vom Cyclohexanol, mit 0,2 n-Natronlauge und Methylorange als Indikator bis nahe an den Umschlagspunkt. Darauf schüttelt man nochmals gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Dieses läßt die wäßrige Lösung durch, hält aber das Cyclohexanol zurück, so daß man es völlig wiedergewinnen kann. Das Filtrat wird nunmehr mit 0,2 n-Natronlauge fertig titriert, und zwar bis zum p_H-Wert 4,4, welcher einer 0,01 n-Lösung von Monocalciumphosphat entspricht. Man benutzt als Vergleichslösung eine geeignete Pufferlösung.

Der Verfasser hat nun die Ergebnisse der Cyclohexanolmethode denen der üblichen Wasserextraktionsmethode, sowie den bei Extraktion mit Äther und Äthylformiat erhaltenen Werten gegenübergestellt und dabei folgende Feststellung gemacht. Die Cyclohexanolmethode stimmt mit der Wasserextraktionsmethode gut überein, sofern die Titration im Wasserextrakt nur bis zu einem p_H-Wert von etwa 3,8 durchgeführt wird. Titriert man weiter, so fallen die Werte zu hoch aus, da man die Phosphorsäure mittitriert, die im Superphsophat als primäres Eisen- und Aluminiumphosphat gebunden ist.

Die Werte der Ätherextraktion zeigen gegenüber denen der Wassermethode stärkere maximale Abweichungen als die der Cyclohexanolmethode und sind daher weniger zuverlässig. Die Werte der Äthylformiatextraktion liegen viel niedriger und sind deshalb als unrichtig zu bezeichnen.

Lehrecke macht weiterhin den Vorschlag, für die Bestimmung der freien Säure einen geeigneten Farbkomparator zu benutzen. Dieser bietet eine sichere Reproduktionsmöglichkeit der erhaltenen Werte. Die Arbeitsweise ist folgende: Man löst wie üblich 10 *g* Superphosphat in einem Stohmann-Kolben in 500 *ccm* Wasser, schüttelt $^1/_2$ Stde. und filtriert durch ein Faltenfilter. 50 *ccm* des Filtrates bringt man in einen Erlenmeyerkolben, setzt 50 *ccm* Wasser sowie 5 Tropfen einer 0,04%igen Methylorange-Lösung zu und titriert mit 0,2 n-Natronlauge bis zu dem Farbton der Komparatorlösung (p_H-Wert 3,8).

Diese Komparatorlösung wird folgendermaßen bereitet: 5,105 *g* Kaliumbiphthalat [Mercks „Kalium biphthalicum nach W. M. Clark und H. A. Lubs“[1])] werden in einem 500 *ccm*-Meßkolben in etwa 150 *ccm*

[1]) Vgl. auch diese Ztschrft. **63**, 292 (1923); **65**, 232 (1924/25); **94**, 91 (1933).

destilliertem Wasser gelöst. Hierauf setzt man 1 *ccm* einer 0,2 n-Natronlauge zu, füllt mit destilliertem Wasser auf 500 *ccm* auf und schüttelt gut durch. 100 *ccm* dieser Lösung versetzt man mit 5 Tropfen der 0,04%igen Methylorange-Lösung. Man erneuert diese 100 *ccm* Vergleichslösung wöchentlich in einem Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* Fassungsvermögen, den man gut mit einem Kautschukstopfen verschließt. Die Hauptmenge wird ohne Indikatorzusatz aufbewahrt.

In der Folge weist Lehrecke darauf hin, daß die Cyclohexanolmethode mit geringer Abänderung auch zur Bestimmung des freien Wassers im Superphosphat verwendet werden kann.

Das Gemisch von 50 *ccm* Cyclohexanol und 2 *g* Superphosphat wird nach dem Verreiben mit etwa 30 *ccm* Äther versetzt, um die Viscosität herabzudrücken. Nunmehr kann man das ganze Gemenge durch ein Glasfilter (gefritteter Boden) absaugen, den Rückstand zunächst mit Äther und Cyclohexanol (1:2) und zum Schluß mit reinem Äther nachspülen. Aus dem Filtrat verdampft man auf dem Wasserbad den Äther und behandelt dann den verbleibenden Cyclohexanolextrakt zur Bestimmung der freien Säure wie oben. Das Glasfilter mit Rückstand wird vorsichtig getrocknet und gewogen. Aus der Einwage a, dem Gewicht des Rückstandes b und der gefundenen freien Säure c in Grammen Phosphorsäure ergibt sich für das freie Wasser w (einschließlich organischer Substanz): $w = a - b - c$. Die organische Substanz kann durch Abdampfen des Cyclohexanols und Wägung des Rückstandes bestimmt werden (Phosphorsäure + organische Substanz).

Das Ergebnis der Arbeit von H. Lehrecke kann dahin zusammengefaßt werden, daß auch die Wasserextraktionsmethode einwandfreie Ergebnisse liefert. Zersetzung des Monocalciumphosphates durch Extraktionswasser tritt nicht ein, ebensowenig stören Eisen- und Tonerdeverbindungen, sofern man die Titration in der oben beschriebenen Weise ausführt. F. Neumüller.